

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»  
Физико-технологический институт  
Кафедра теоретической физики и прикладной математики

На правах рукописи

Бадртдинов Данис Илюсович

**ВЛИЯНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОЙ СВЯЗИ И  
ГИБРИДИЗАЦИИ АТОМНЫХ СОСТОЯНИЙ НА  
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ  
СИСТЕМ**

01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук, доцент  
Мазуренко Владимир Владимирович

Екатеринбург — 2021

## Оглавление

	Стр.
Введение . . . . .	4
<b>Глава 1. Используемые методы и приближения . . . . .</b>	<b>12</b>
1.1 Методы расчета электронной структуры . . . . .	12
1.1.1 Функционал электронной плотности . . . . .	13
1.1.2 Учет магнитных степеней свободы . . . . .	17
1.1.3 Приближение DFT+ $U$ . . . . .	19
1.1.4 Функции Ванье . . . . .	21
1.2 Базовые модели магнетизма . . . . .	22
1.2.1 Модель Хаббарда . . . . .	23
1.2.2 Модель Гейзенберга . . . . .	26
1.3 Связь с экспериментом . . . . .	30
1.3.1 Термодинамические характеристики . . . . .	30
1.3.2 Анализ нейтронных спектров . . . . .	32
1.3.3 Сканирующая туннельная микроскопия . . . . .	33
<b>Глава 2. Разработка методов численной оценки эффектов гибридизации атомных состояний с использованием функций Ванье . . . . .</b>	<b>35</b>
2.1 Учет гибридизации атомных состояний при расчете магнитного форм-фактора . . . . .	36
2.2 Моделирование спектров сканирующей туннельной микроскопии в системах с частичной делокализацией магнитных моментов . . .	39
2.3 Расчет нелокальных параметров модельного гамильтониана . . . .	43
2.4 Выводы к главе . . . . .	45
<b>Глава 3. Механизм стабилизации коллинеарного магнитного упорядочения в квазиодномерной системе <math>\text{Cu}_2\text{GeO}_4</math> . . .</b>	<b>47</b>
3.1 Предпосылки к исследованию . . . . .	47
3.2 Построение магнитной модели . . . . .	49
3.3 Воспроизведение экспериментальных данных . . . . .	53
3.4 Гибридизация атомных состояний и роль прямого обменного взаимодействия . . . . .	56

3.5	Выводы к главе . . . . .	59
<b>Глава 4. Эффекты квантовых флуктуаций в квазидвумерных системах <math>\text{BaMoP}_2\text{O}_8</math> и <math>\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}</math> . . . . .</b>		
4.1	Предпосылки к исследованию . . . . .	61
4.2	Экспериментальные данные . . . . .	63
4.3	Построение магнитных моделей . . . . .	66
4.4	Роль магнитной анизотропии и эффекты квантовых флуктуаций . . . . .	71
4.5	Выводы к главе . . . . .	77
<b>Глава 5. Скирмионное состояние в поверхностных наноструктурах на основе кремния . . . . .</b>		
5.1	Предпосылки к исследованию . . . . .	78
5.2	Построение низкоэнергетических модельных гамильтонианов . . . . .	81
5.3	Магнитное основное состояние . . . . .	85
5.4	Влияние внешнего магнитного поля . . . . .	89
5.5	Выводы к главе . . . . .	94
<b>Заключение . . . . .</b>		<b>96</b>
<b>Список терминов . . . . .</b>		<b>99</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>		<b>100</b>

## Введение

**Актуальность темы.** Многие технологические достижения последних десятилетий связаны с разработкой многофункциональных материалов, исследование и поиск которых на сегодняшний день является одной из приоритетных задач современной науки. Такие материалы обладают уникальными свойствами за счет формирования корреляций между магнитной, электронной и решеточной подсистемами на микроскопическом уровне [1; 2]. Сложная природа этих корреляций на уровне состояний отдельных атомов может быть раскрыта при помощи теоретических и экспериментальных методов, делая возможным предсказание макроскопических характеристик, установление способов их контроля внешними условиями и проведение последующего целенаправленного синтеза для получения систем с необходимыми на практике свойствами [3].

В данном направлении исследований особое место занимают низкоразмерные магнетики. Их отличительной чертой является то, что за счет геометрических особенностей взаимодействие между атомами в этих материалах реализуется преимущественно в одном или в двух измерениях. Благодаря таким особенностям в этих системах могут формироваться нетривиальные типы дальнего магнитного порядка, например, неколлинеарные магнитные структуры, спиновые спирали, решетки топологически защищенных магнитных структур – скирмионов и многие другие [4; 5]. С другой стороны, магнитный порядок может отсутствовать даже в пределе сверхнизких температур, формируя состояние квантовой спиновой жидкости, димеризованные и другие магнито-неупорядоченные запутанные состояния [6–8]. В силу этого, низкоразмерные системы объединяют и концентрируют в себе интересы и фундаментальной, и прикладной физики. В частности, на основе нетривиальных магнитных упорядочений планируется создание элементной базы электроники нового поколения — скирмионных транзисторов, спиновых устройств памяти [9; 10], в которых благодаря использованию спиновых степеней свободы существенно снижается энергопотребление и увеличивается быстродействие. С другой стороны, изучение состояния квантовой спиновой жидкости позволит продвинуться дальше в понимании природы высокотемпературной сверхпроводимости [11] и будет способствовать реализации новых топологически защищенных квантовых кубитов [12].

Однако, технологическое внедрение и использование низкоразмерных систем невозможно без детального понимания микроскопических механизмов, отвечающих за формирование их свойств. Для решения этой задачи используются первопринципные методы, основанные на теории функционала электронной плотности (DFT) [13]. Такие подходы, базирующиеся на одночастичных приближениях, позволяют описывать многие физические свойства рассматриваемых систем в основном состоянии, оперируя относительно небольшими вычислительными ресурсами [14]. Однако, их оказывается недостаточно для моделирования основного и возбужденных состояний новых низкоразмерных материалов, характеризующихся значительными эффектами гибридизации атомных состояний [15; 16] и спин-орбитальной связи [17; 18], а также прогнозирования их характеристик. Необходима интенсивная методическая работа по развитию новых подходов, позволяющих выполнять истинно микроскопический анализ низкоразмерных материалов, заключающийся в построении и решении реалистичных моделей, а также в поиске в пространстве параметров этих моделей областей, характеризующихся технологически важными фазами. Именно решению такой задачи и посвящена данная диссертационная работа.

**Степень разработанности темы.** На данный момент основным инструментом для теоретического анализа свойств магнитных материалов являются первопринципные подходы на основе функционала электронной плотности [13], которые, используя химический состав и структурные особенности соединения, позволяют рассчитывать характеристики его основного состояния, и таким образом интерпретировать имеющиеся и прогнозировать будущие экспериментальные данные. Однако, данные первопринципные методы учитывают связь между электронами на уровне приближения среднего поля, поэтому работают только в пределе слабых электронных корреляций, когда взаимозависимостью электронов в системе можно пренебречь. Для решения этой проблемы в системе выделяют активное подпространство локализованных электронных состояний, в котором явно учитываются электронные корреляции как это делается в методе DFT+ $U$  [19], либо решается многоэлектронная задача, что реализовано в подходе DFT+DMFT [20] и других аналогичных методах [21]. Гибридизация атомных состояний усложняет выбор данного подпространства, поскольку электронные плотности валентных состояний оказываются делокализованными, т.е. часть электронной плотности концентрируется между атомами, вследствие чего

электронные корреляции будут носить нелокальный характер. В зависимости от рассматриваемой системы, гибридизация атомных состояний может значительно варьироваться, что также указывает на разную степень делокализации валентных электронов. Еще одним фактором, усложняющим рассмотрение, является спин-орбитальная связь, которая даже в случаях минимального вклада в магнитную энергию системы (соединения  $3d$  переходных металлов), может играть основную роль в стабилизации нетривиальных магнитных структур. С другой стороны, остается открытым вопрос о том, какие волновые функции использовать для анализа экспериментальных данных, полученных для низкоразмерных систем при помощи методов нейтронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии.

В этом отношении функции Ванье играют важнейшую роль при описании магнетизма низкоразмерных систем, поскольку позволяют учитывать гибридизационные эффекты [22; 23]. Вместо рассмотрения картины локализованных атомных орбиталей, оперирование данным базисом открывает возможность построения наиболее точных микроскопических магнитных моделей, таких как расширенные модели Хаббарда [24] и Гейзенберга [25] с дополнительными членами, возникающих за счет спин-орбитальной связи и нелокальных электронных корреляций. Благодаря этому может быть достигнуто более полное и реалистичное объяснение наблюдаемых экспериментальных данных, что ранее не удавалось добиться доступными методами первопринципного моделирования. Для этого в диссертационном исследовании разрабатывается необходимая методическая база, объединяющая подходы для расчета параметров электронных и магнитных моделей, а также величин, необходимых для анализа экспериментальных данных.

**Цель диссертационной работы** заключается в исследовании микроскопических механизмов формирования магнитных свойств в низкоразмерных материалах, для которых величина спин-орбитальной связи по отношению к расщеплению кристаллическим полем и величина гибридизации атомных состояний могут значительно варьироваться от системы к системе. Для этого необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать новые численные схемы с использованием функций Ванье, которые позволяют выполнять истинно микроскопический анализ посредством построения расширенных низкоэнергетических моделей с учетом нелокальных

магнитных взаимодействий, а также корректно интерпретировать экспериментальные спектры нейтронного рассеяния и сканирующей туннельной микроскопии, принимая во внимание гибридизацию атомных состояний. Апробировать данную стратегию на конкретных соединениях с уникальными магнитными свойствами, для которых анализ экспериментальных данных затруднен или не может быть выполнен при помощи существующего арсенала методов первопринципного моделирования;

2. В *квазиодномерном* пределе исследовать магнитные свойства  $3d$  системы (слабая спин-орбитальная связь)  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ , для которой последние данные нейтронной спектроскопии свидетельствуют о формировании коллинеарного упорядочения [26], что не согласуется с существующей фазовой диаграммой для одномерных магнитных материалов [27];

3. В *квазидвумерном* пределе провести теоретический анализ  $4d$  систем (существенная спин-орбитальная связь)  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  с фрустрированной треугольной и гексагональной магнитной решеткой для объяснения недавно полученных экспериментальных данных нейтронного рассеяния и термодинамических измерений, исследовать механизмы стабилизации дальних магнитных порядков и роль квантовых флуктуаций;

4. В *поверхностном* пределе изучить магнитные свойства  $sp$  систем монослоев свинца и олова на подложках  $\text{Si}(111)$  и  $\text{SiC}(0001)$  [28; 29], в которых сочетание магнитной фрустрации и сильной спин-орбитальной связи обеспечивает формирование топологических магнитных фаз [30].

**Научная новизна** заключается в следующих впервые полученных результатах:

- Продемонстрирована возможность применения функций Ванье для численной оценки эффектов гибридизации атомных состояний при расчете магнитных форм-факторов, моделировании спектров сканирующей туннельной микроскопии и определении нелокальных магнитных взаимодействий из первых принципов;

- Представлена наглядная физическая интерпретация формирования экспериментально наблюдаемого магнитного упорядочения  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  (UUDD) и локальной электрической поляризации в квазиодномерной системе  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ ;

- Проведен полный микроскопический анализ магнитных взаимодействий квазидвумерных систем оксидов молибдена  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ , результаты

которого объясняют имеющиеся экспериментальные данные нейтронного рассеяния и термодинамических измерений;

– Построены расширенные магнитные модели поверхностных наноструктур Sn/Si(111), Pb/Si(111) и Sn/SiC(0001) с учетом спин-орбитальной связи и нелокальных магнитных взаимодействий, которые предсказывают формирование спиновых спиралей при конечных температурах и стабилизацию скирмионного состояния под действием внешнего магнитного поля.

**Теоретическая и практическая значимость.** Разработанный метод расчета ковалентного форм-фактора необходимо применять при интерпретации спектров нейтронного рассеяния для соединений с сильной гибридизацией металл-лиганд (хлориды, фториды и т.д.), где делокализация магнитных моментов наиболее ярко выражена. Построенные расширенные магнитные модели для рассмотренных в диссертационной работе низкоразмерных систем могут быть использованы в дальнейших исследованиях с целью поиска возможных реализаций технологических важных фаз. Предсказанная возможность стабилизации скирмионных состояний в поверхностных *sp*-электронных наноструктурах при лабораторно доступных условиях стимулирует дальнейшие экспериментальные исследования ввиду перспектив использования скирмионов в элементной базе электроники нового поколения.

**Методология и методы исследования.** Теоретические исследования были проведены с применением ранее доступных и новых разработанных в диссертации методик, включающие:

- современные методы первопринципного моделирования в рамках функционала электронной плотности с учетом кулоновских корреляций и спин-орбитальной связи;
- построение низкоэнергетических моделей в базисе функций Ванье с учетом многочастичных эффектов;
- решение соответствующих моделей с применением методов Хартри-Фока и Монте Карло;
- сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными, спектры которых уточнены путем учета гибридизации атомных состояний.

### Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование функций Ванье для численной оценки эффектов гибридизации атомных состояний позволяет рассчитывать ковалентные магнитные форм-факторы, моделировать спектры сканирующей туннельной микроскопии и определять нелокальные магнитные взаимодействия для построения микроскопических моделей.
2. Прямое ферромагнитное обменное взаимодействие между магнитными атомами, возникающее вследствие гибридизации металл-лиганд, компенсирует сверхобменные взаимодействия в квазиодномерной системе  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ . Это создает условия для стабилизации экспериментально наблюдаемого коллинеарного магнитного порядка за счет слабой анизотропии обменных интегралов.
3. Использование ковалентного форм-фактора позволяет улучшить согласие для магнитных моментов, оцененных в экспериментах по нейтронному рассеянию и рассчитанных при помощи первопринципных методов для квазидвумерных систем  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ . В то же время учет спин-орбитальной связи на уровне магнитных моделей является необходимым для объяснения формирования дальнего магнитного порядка в этих системах.
4. При помощи первопринципных расчетов для поверхностных наносистем  $\text{Sn}/\text{Si}(111)$ ,  $\text{Pb}/\text{Si}(111)$  и  $\text{Sn}/\text{SiC}(0001)$  показано, что подавление изотропных обменных взаимодействий происходит вследствие делокализации плотности валентных электронов. При этом значительный вклад анизотропного взаимодействия Дзялошинского-Мории в магнитную энергию этих наносистем обеспечивает стабилизацию в них топологически защищенных скирмионных состояний, которые, как показывает выполненное моделирование, могут быть обнаружены в экспериментах по сканирующей туннельной микроскопии.

**Достоверность** результатов обеспечивается их внутренней согласованностью и непротиворечивостью с общепринятыми концепциями, а также согласием полученных результатов с более ранними теоретическими исследованиями и имеющимися экспериментальными данными.

**Апробация работы.** Основные результаты были представлены и докладывались автором:

– на научных семинарах Института физики университета Аугсбурга (Германия), Института физики федеральных политехнических школ Лозанны и

Цюриха (Швейцария), Департамента по изучению материалов университета Уппсалы (Швеция);

– на научных конференциях: АММ-2016 «Ab-initio based modeling of advanced materials» (г. Екатеринбург, 2016); IV международная молодежная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2017» (г. Екатеринбург, 2017); «Spin Dynamics in the Dirac System», (г. Майнц, Германия, 2017); «Spin-orbit effects in molecules and solids: diversity of properties and computational precision», (г. Дрезден, Германия, 2017); Международная школа физиков-теоретиков «Коуровка-XXXVII». (г. Екатеринбург, 2018); V международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018», (г. Екатеринбург, 2018); VI международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2019» (г. Екатеринбург, 2019); Международная конференция АММ-2019 «Ab-initio based modeling of advanced materials» (г. Екатеринбург, 2019).

**Личный вклад.** Все теоретические исследования, которые включают разработку методов учета гибридизации атомных состояний, первопринципное моделирование, построение и решение магнитных моделей соответствующих систем были выполнены автором лично. Экспериментальные измерения и интерпретация полученных данных квазидвумерных систем оксидов молибдена проведены исследователями из университета Аугсбурга (Германия), Института Лауэ-Ланжевена (Франция), и центра нейтронных и мюонных исследований *ISIS* (Великобритания). Расчеты *sp*-электронных систем методом Хартри-Фока были проведены Николаевым С.А. (Токийский технологический институт, Япония). Анализ, обсуждение результатов исследований и их подготовка к публикации проводилось при участии Цирлина А.А. и научного руководителя Мазуренко В.В.

**Публикации.** Представленные в диссертационной работе результаты опубликованы в 9 статьях, индексируемых в зарубежных научных базах Web of Science и Scopus [31–39], и входящих в список ВАК.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка условных обозначений и списка литературы. Полный объём

диссертации составляет 114 страниц, включая 34 рисунка и 11 таблиц. Список литературы содержит 157 наименований.

## Глава 1. Используемые методы и приближения

Полноценное теоретическое исследование материалов включает в себя множество этапов: проведение расчета электронной структуры на основе современных методов первопринципного моделирования; построение базовых спиновых и электронных моделей, оценка их параметров из расчетов электронной структуры; решение данных моделей с последующей интерпретацией и прогнозированием экспериментальных данных. На каждом шаге существует возможность использования целого арсенала численных методов и приближений, развитых к настоящему моменту времени. В данной главе приводится краткое описание таких подходов, которые были использованы при исследовании магнитных свойств низкоразмерных систем в диссертационной работе.

### 1.1 Методы расчета электронной структуры

Описание свойств многоэлектронных систем представляет собой одну из наиболее фундаментальных проблем физики конденсированного состояния. В строгой формулировке, оно заключается в необходимости решения квантовомеханической задачи из ”первых принципов”, имея в распоряжении только физические константы и известные из эксперимента данные о системе (химический состав и структурные особенности). Такая задача предполагает использования формализма многоэлектронных волновых функций  $\Psi$  и действующих на них операторов динамических величин. В частности, основное и возбужденные состояния системы, описываемой гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}$ , могут быть получены путем решения уравнения Шредингера:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi. \quad (1.1)$$

Однако, для реальных систем точное решение данной задачи невозможно ввиду ее бесконечной размерности. Поэтому на практике применяют различные методы для нахождения приближенного решения.

### 1.1.1 Функционал электронной плотности

Одним из таких методов является вариационный принцип Релея-Ритца, в котором энергия основного состояния находится как

$$E_0 = \min_{\tilde{\Psi}}(\tilde{\Psi}, \hat{\mathcal{H}}\tilde{\Psi}), \quad (1.2)$$

где  $\tilde{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  – нормированная пробная волновая функция для системы, состоящей из  $N$  электронов. Это ведет к сложной проблеме поиска минимума по  $3N$ -мерным волновым функциям. Ключом к решению данной проблемы стало создание теории функционала электронной плотности (DFT), которая основана на теореме Хоэнберга-Кона [13]: *Плотность  $\rho(\mathbf{r})$  основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов, находящаяся во внешнем потенциале  $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ , однозначно определяет этот потенциал.* Становится очевидным, что именно электронная плотность состояний  $\rho(\mathbf{r})$  неявно определяет все физические свойства системы, но при этом оказывается несущественным, какими волновыми функциями описывается сама плотность. Поиск энергии основного состояния в рамках вариационного принципа (1.2) в данном случае проводится в два этапа: сначала фиксируется пробная плотность состояний  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  и соответствующей данной плотности совокупность волновых функций  $\Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha}$ , находится минимум энергии:

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{v}}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] &= \min_{\alpha}(\Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha}, \hat{\mathcal{H}}\Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha}) = \int \mathbf{v}(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})], \\ F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] &= \min_{\alpha}(\Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha}, (\hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{U}})\Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha}), \end{aligned} \quad (1.3)$$

где  $\hat{\mathcal{T}}$  и  $\hat{\mathcal{U}}$  представляют собой операторы кинетической энергии и энергии взаимодействия. Здесь функционал  $F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$  не требует знания  $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ , поскольку зависит только от  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ . Затем выражение (1.3) минимизируется по всем возможным плотностям:

$$E_0 = \min_{\tilde{\rho}(\mathbf{r})} E_{\mathbf{v}}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = \min_{\tilde{\rho}(\mathbf{r})} \left[ \int \mathbf{v}(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \right]. \quad (1.4)$$

В результате, сложная проблема поиска минимума по  $3N$ -мерным волновым функциям (1.2) сводится к минимизации по трехмерным пробным плотностям состояний  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , что является большим преимуществом метода функционала электронной плотности.

Для системы взаимодействующих электронов функционал полной энергии можно записать следующим образом:

$$E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = \int \mathbf{v}(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] + E_{xc}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \geq E_0. \quad (1.5)$$

В выражение (1.5), помимо внешнего потенциала  $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ , входят  $T_s[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$  – функционал кинетической энергии основного состояния для невзаимодействующих электронов,  $\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$  – кулоновское взаимодействие между парами электронов, находящихся в точках  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ .  $E_{xc}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$  – обменно-корреляционный функционал, речь о котором пойдет ниже.

Минимизация функционала (1.5), используя базис одночастичных волновых функций  $\psi_i$  с условием их ортонормированности  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , приводит к системе одночастичных уравнений:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathbf{v}_{eff}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i\right)\psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.6)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.7)$$

$$\mathbf{v}_{eff}(\mathbf{r}) = \mathbf{v}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \frac{\delta}{\delta\tilde{\rho}(\mathbf{r})}E_{xc}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \Big|_{\tilde{\rho}(\mathbf{r})=\rho(\mathbf{r})}. \quad (1.8)$$

Нетрудно заметить, что выражение (1.6) является уравнением Шредингера для невзаимодействующих электронов, находящихся во внешнем эффективном потенциале  $\mathbf{v}_{eff}(\mathbf{r})$ , где множители Лагранжа  $\varepsilon_i$  приобретают значения одноэлектронных энергий. Если в данном потенциале принять  $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = -\sum_I Z_I/|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|$  – потенциал взаимодействия электрона с неподвижными атомными ядрами, находящимися в позициях  $\mathbf{R}_I$  с зарядом  $Z_I$ , и отбросить обменно-корреляционные эффекты, то система уравнений ((1.6) – (1.8)) принимает вид уравнений Хартри [40].

В наиболее общем виде, выражения ((1.6) – (1.8)) называются самосогласованными уравнениями Кона-Шэма [41]. Обменно-корреляционный функционал  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , входящий в эти уравнения, является связывающим звеном между реальной многочастичной задачей и ее одночастичным представлением. Явный вид данного функционала неизвестен, в противном случае уравнения (1.6) описывали бы основное состояние системы с такой же точностью, как и уравнение Шредингера (1.1) с многочастичными волновыми

функциями. Поэтому на практике применяются различные приближения. Наиболее простым методом оценки обменно-корреляционных эффектов является приближение локальной электронной плотности (LDA) [42]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (1.9)$$

В рамках данного приближения обменно-коореляционная энергия  $\varepsilon_{xc}$  в точке  $\mathbf{r}$  принимается равной обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа, зависящей только от точки  $\mathbf{r}$ . В частности, для обменного потенциала можно записать выражение  $\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{2\pi}(3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}}$ . Предполагается, что электронная плотность достаточно медленно меняется по всей системе.

Более точное описание электронной структуры может быть достигнуто применением приближения обобщенной градиентной поправки (GGA) [43]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (1.10)$$

В подынтегральном выражении функционал  $f$  уже зависит не только от локальной плотности, но и от ее градиента. За счет этого могут быть учтены эффекты неравномерного изменения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  системы.

Существует множество методов расчета обменно-корреляционных функционалов, которые обладают различной степенью точности. Заранее практически невозможно предсказать, какой из методов приближения даст наиболее точный результат [44]. Это обусловлено тем, что в теории функционала электронной плотности отсутствует малый параметр, по которому можно было бы судить о степени точности приближения. Поэтому использование того или иного приближения может быть оправдано только согласием рассчитанных характеристик с их экспериментальными оценками.

На практике уравнения ((1.6) – (1.8)) решаются итеративно. Для этого выбирают начальную зарядовую плотность  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , рассчитывают эффективный потенциал  $\mathbf{v}_{eff}(\mathbf{r})$  и соответствующие одноэлектронные волновые функции  $\psi_i(\mathbf{r})$ . Далее сравнивается полученная зарядовая плотность  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$  с начальной. При их отличии начальная плотность модифицируется, цикл продолжается до полного самосогласования.

Поскольку для периодической системы выполняется теорема Блоха, решение уравнения Кона-Шэма характеризуется волновым вектором  $\mathbf{k}$  в первой зоне Бриллюэна и номером энергетической зоны  $n$ :

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.11)$$

которое, в свою очередь, может быть представлено в базисе плоских волн с векторами обратного пространства  $\mathbf{G}$ :

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}. \quad (1.12)$$

Количество плоских волн ограничивается параметром  $E_{cut}$ , который дает верхний предел кинетической энергии плоских волн:

$$\frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2m_e} < E_{cut}. \quad (1.13)$$

Близкие к атомному ядру состояния в силу расходящегося поведения кулоновского потенциала  $1/r$  описываются быстро меняющимися волновыми функциями, поэтому для их представления необходимо большое количество плоских волн. Чтобы этого избежать, обычно эти состояния либо исключаются из рассмотрения путем выбора эффективного потенциала (псевдопотенциала) [45; 46], либо для них решается отдельная полнопотенциальная задача в базисе атомоподобных волновых функций, решение которой затем “сшивается” с плосковолновым решением остальной части спектра [47; 48].

Полученные путем решения уравнения Кона-Шэма результирующие функции Блоха  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  для каждой  $\mathbf{k}$ , в свою очередь, также можно представить в виде индивидуальных атомных состояний, характеризующихся хорошо известными квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ . Это удобно при анализе электронных характеристик, позволяя оперировать термином привычных  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$  орбиталей. Однако, такое описание довольно ограничено. Во-первых, при построении соответствующие атомные орбитали отделены друг от друга эффективными сферами, радиус которых подбирается с целью практически полного заполнения объема системы, принимая во внимание ковалентность каждого элемента. Состояния вне данных сфер будут носить внеатомный характер (interstitial states). Во-вторых, в силу геометрических особенностей систем, атомные орбитали могут сильно деформироваться и формировать гибридные орбитали, состоящие из вкладов различных атомных и внеатомных состояний.

### 1.1.2 Учет магнитных степеней свободы

Первоначальная немагнитная формулировка теории функционала электронной плотности допускает расширение в сторону учета магнитных степеней свободы. Для этого в выражении (1.3) необходима замена внешнего скалярного потенциала  $\mathbf{v}(\mathbf{r})$  и плотности электронных состояний  $\rho(\mathbf{r})$  на спин-зависящий потенциал  $\mathbf{v}_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$  и матрицу плотности  $\rho_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ , соответственно [49]. Индексы  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  обозначают проекцию спина электрона  $S = 1/2$  на ось квантования.

В наиболее простом случае (*коллинеарный магнетизм*) матрица плотности имеет только ненулевые диагональные компоненты  $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$  и  $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ <sup>1</sup>. Полная плотность состояний  $\rho(\mathbf{r})$  и плотность намагниченности  $m_z(\mathbf{r})$  определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \\ m_z(\mathbf{r}) &= \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}).\end{aligned}\tag{1.14}$$

Намагниченность ориентирована вдоль одного фиксированного направления, которое обычно принимается как ось  $z$ . Компоненты  $x$  и  $y$  равны нулю. В этом представлении обменно-корреляционный функционал LDA трансформируется в приближение локальной спиновой плотности (LSDA):

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.\tag{1.15}$$

В самом общем случае (*неколлинеарный магнетизм*) необходим учет всех трех компонент намагниченности  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ . Обычно такая ситуация возникает, когда в магнитные свойства системы вносит существенный вклад спин-орбитальная связь. Для того, чтобы ввести векторное поле  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  в DFT, необходима переформулировка формализма одночастичных волновых функций, которые используются в уравнениях Кона-Шэма ((1.6) — (1.8)). Для немагнитного случая они представляют собой обычные скалярные функции, в случае коллинеарного магнетизма для каждой проекции спина рассматриваются две отдельные группы скалярных функций  $\psi_{\uparrow i}(\mathbf{r})$  и  $\psi_{\downarrow i}(\mathbf{r})$ . Для описания неколлинеарного магнетизма необходимо перейти в представление двухкомпонентных спиноров [50]:

$$\boldsymbol{\psi}_i(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow i}(\mathbf{r}) \\ \psi_{\downarrow i}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}.\tag{1.16}$$

<sup>1</sup>Для простоты будем использовать только одинарные стрелки.

Плотность электронных состояний  $\rho(\mathbf{r})$  и намагниченности  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  в данном представлении определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= \sum_i (\psi_i^+(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})) = \sum_i (\psi_{\uparrow i}^*(\mathbf{r})\psi_{\uparrow i}(\mathbf{r}) + \psi_{\downarrow i}^*(\mathbf{r})\psi_{\downarrow i}(\mathbf{r})), \\ \mathbf{m}(\mathbf{r}) &= \sum_i (\psi_i^+(\mathbf{r})\hat{\boldsymbol{\sigma}}\psi_i(\mathbf{r})),\end{aligned}\tag{1.17}$$

где  $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$  – матрицы Паули.

Спин-орбитальная связь (SOC) – релятивистский эффект, возникающий за счет взаимодействия спина электрона с магнитным полем, обусловленный орбитальным движением электрона. Она вызывает расщепление энергетических уровней и приводит к появлению анизотропии в системе, благодаря которой магнитные моменты становятся строго фиксированными в пространстве в соответствии с минимумом энергии. Член, отвечающий спин-орбитальной связи в электронном гамильтониане, может быть получен из уравнения Дирака при помощи канонического преобразования, в котором четырехкомпонентный спинор разбивается на группу двухкомпонентных спиноров, соответствующих частицам с положительной и отрицательной энергией. Итоговое выражение гамильтониана спин-орбитальной связи (на один электрон) имеет следующий вид [51; 52]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{SOC} = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2 r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} (\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}) \simeq \lambda (\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}),\tag{1.18}$$

где  $U(r)$  – потенциальная энергия электрона в самосогласованном поле, модуль которой вблизи атомного ядра пропорционален  $\sim Z e^2/r$ . Отсюда видно, что величина спин-орбитальной связи растет с увеличением зарядового числа  $Z$ , что характерно для тяжелых элементов. Основной вклад в (1.18) вносят невалентные электроны вблизи атомного ядра, вызывая расщепление энергетических уровней валентных электронов. Поэтому часто в DFT расчетах учет спин-орбитальной связи реализуется за счет выбора соответствующего псевдопотенциала, в котором учтены релятивистские эффекты. Кроме того, она может учитываться как добавочный член (1.18) к гамильтониану Кона-Шэма (1.6).

### 1.1.3 Приближение DFT+U

Приближение локальной электронной плотности дает довольно хорошее описание спектров основного состояния систем с достаточно слабыми электронными корреляциями, в которых взаимозависимостью электронов можно пренебречь. Для таких соединений рассчитанные зонные структуры хорошо согласуются с экспериментальными данными, например, полученных путем фотоэмиссионного эксперимента с угловым разрешением (ARPES) [53]. Однако, в случае сильнокоррелированных систем, в которых величина электрон-электронных взаимодействий оказывается сравнимой (а иногда и больше), чем кинетическая энергия электронов, приближение локальной плотности приводит к некорректному описанию электронной структуры [54]. Классическим примером такого случая является попытка описания спектров моттовских изоляторов, для которых приближение локальной плотности предсказывает металлические свойства, в то время как в эксперименте наблюдается энергетическая щель в зонном спектре [55]. Причина этого заключается в наличии группы частично заполненных локализованных электронных состояний в системе (активное подпространство), где одного приближения локальной плотности недостаточно для корректной оценки взаимодействия между электронами [21].

Метод DFT+U предлагает наиболее простое решение, в котором электронные корреляции в рамках активного подпространства явно учитываются в статическом пределе (приближение среднего поля) с параметром кулоновского взаимодействия  $U$  [19]:

$$\frac{1}{2}U \sum_{\substack{m\sigma, m'\sigma' \\ m\sigma \neq m'\sigma'}} n_m^\sigma n_{m'}^{\sigma'}, \quad (1.19)$$

где  $n_m^\sigma$  – заселенность орбитали  $m$  со спином  $\sigma$ . В терминах матриц плотностей  $\{n_{mm'}^\sigma\}$  обобщенный функционал DFT+U имеет следующий вид (без учета релятивистских эффектов):

$$E^{DFT+U}[\rho^\sigma(\mathbf{r}), \{n^\sigma\}] = E^{DFT}[\rho^\sigma(\mathbf{r})] + E^U[\{n^\sigma\}] - E_{dc}[\{n^\sigma\}], \quad (1.20)$$

где  $E^{DFT}[\rho^\sigma(\mathbf{r})]$  – стандартный функционал DFT (1.5), зависящий от спиновой плотности  $\rho^\sigma(\mathbf{r})$ . Член  $E^U[\{n^\sigma\}]$  может быть записан в (вращательно инвари-

антном) виде [56]:

$$E^U[\{n^\sigma\}] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \{ \langle m, m'' | \hat{V}_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^{-\sigma} + \langle m, m'' | \hat{V}_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | \hat{V}_{ee} | m''', m' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma \}, \quad (1.21)$$

где  $\hat{V}_{ee}$  – экранированное кулоновское взаимодействие электронов в рассматриваемом активном подпространстве. Матричные элементы оператора  $\langle m, m'' | \hat{V}_{ee} | m', m''' \rangle$  могут быть записаны в терминах интегралов Слеттера  $F^k$ , которые, в свою очередь, связаны с параметрами кулоновского  $U_d$  и хундовского  $J_H$  взаимодействий [57]. Строго говоря, эти параметры могут быть вычислены напрямую, используя, к примеру, метод самосогласованного линейного отклика [58] или приближения случайных фаз [59]. Но на практике они также могут быть подобраны для воспроизведения экспериментальных данных, таких как величина магнитного момента, ширина энергетической щели в зонном спектре и значения температуры магнитного упорядочения в системе.

Последний член в выражении (1.20) вводится для компенсации соответствующих кулоновских взаимодействий, которые уже учтены на уровне DFT. В пределе полной локализации (FLL) [60] он записывается как

$$E_{dc}^{FLL}[\{n^\sigma\}] = \frac{U}{2} n(n-1) - \frac{J_H}{2} \sum_{\sigma} [n^\sigma(n^\sigma - 1)], \quad (1.22)$$

$$n^\sigma = \text{Tr}_m(n_{mm'}^\sigma), \quad n = n^\uparrow + n^\downarrow.$$

Метод DFT+ $U$  позволяет устранить ряд недостатков приближения локальной плотности, возникающих при расчете электронных структур коррелированных систем. Однако, в основе данного метода лежит приближение статического среднего поля, что приводит к недостаточной точности описания многочастичных эффектов для случая сильных электронных корреляций. Но несмотря на это, полученные в рамках данного метода результаты можно использовать для построения низкоэнергетических моделей системы с целью дальнейшего анализа.

### 1.1.4 Функции Ванье

Активное подпространство локализованных состояний обычно расположено вблизи уровня Ферми. Чаще всего оно играет ключевую роль в формировании магнетизма в системе. Поэтому остро встает вопрос о построении минимального базиса, который бы воспроизводил небольшую низкоэнергетическую часть всего спектра.

Функции Блоха  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ , получаемые в результате решения уравнения Кона-Шэма, являются протяженными в прямом пространстве, что не совсем удобно для их применения к существующей проблеме. Альтернативным представлением являются функции Ванье  $|W_{n\mathbf{R}}\rangle$ , которые локализованы в прямом пространстве [22]:

$$|W_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle, \quad (1.23)$$

где  $V$  – объем элементарной ячейки кристалла, интегрирование производится по первой зоне Бриллюэна. В отличие от блоховских функций, которые определены для конкретного волнового вектора  $\mathbf{k}$ , функции Ванье зависят от вектора трансляции  $\mathbf{R}$  прямого пространства, на котором данная функция центрирована. Построенные функции Ванье удовлетворяют условию ортогональности по зонному индексу  $n$  и вектору трансляции  $\mathbf{R}$ :  $\langle W_{n\mathbf{R}} | W_{m\mathbf{R}'} \rangle = \delta_{n,m} \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}$ .

Однако такое определение функций Ванье (1.23) подходит только для случая, когда зона с индексом  $n$  изолирована от остальной части спектра. В реальных системах низкоэнергетическая часть спектра обычно представляется группой из  $N$  зон, которые могут быть отделены от остальной части щелью или быть запутанными. В этом случае используют другую формулировку функций Ванье:

$$|W_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sum_{m=1}^N U_{nm}^{\mathbf{k}} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle, \quad (1.24)$$

где  $U_{nm}^{\mathbf{k}}$  представляет собой матрицу унитарного преобразования, которая возникает из-за произвольности выбора фазы блоховских функций. Это, в свою очередь, приводит к неоднозначному определению функций Ванье. Для устранения данной неоднозначности необходимо вводить некоторый критерий выбора функции. Наиболее известным является критерий максимальной локализации

функций Ванье, который сводится к минимизации следующего функционала [23]:

$$\Omega = \sum_n [\langle \mathbf{r}^2_n \rangle - \bar{\mathbf{r}}_n^2], \quad (1.25)$$

где  $\langle \mathbf{r}^2_n \rangle = \langle W_{n0} | \hat{r}^2 | W_{n0} \rangle$ ,  $\bar{\mathbf{r}}_n = \langle W_{n0} | \hat{\mathbf{r}} | W_{n0} \rangle$ . Процесс минимизации данного функционала сводится к самосогласованному вычислению матрицы  $U_{nm}^{\mathbf{k}}$ , результирующие функции Ванье называются максимально локализованными.

Следует отметить, что для процедуры минимизации хорошим начальным условием является использование квазиблоховской функции  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ , построенной путем проектирования пробной волновой функции  $|g_n\rangle$  на заданное подпространство одноэлектронных состояний  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ :

$$\begin{aligned} |\tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle &= \sum_{m=1}^N |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | g_n \rangle, \\ |u_{n\mathbf{k}}\rangle &= \sum_{m=1}^N (\langle \tilde{u}_{m\mathbf{k}} | \tilde{u}_{n\mathbf{k}} \rangle)^{-1/2} |\tilde{u}_{m\mathbf{k}}\rangle. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Рассчитанные  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  можно применить для минимизации функционала (1.25) с целью получения максимально локализованных функций Ванье, либо использовать напрямую через выражение (1.23), которое даст проектированные функции Ванье. При достаточно хорошей локализации пробной волновой функций  $|g_n\rangle$ , построенные двумя разными методами функции Ванье будут практически идентичными [61; 62].

## 1.2 Базовые модели магнетизма

Приближение локальной плотности не дает точного описания электронной структуры системы с сильными электронными корреляциями. Но оно является хорошим стартовым приближением для построения моделей, которые предназначены для более корректного описания эффектов на уровне электронных и магнитных свойств системы, что достигается путем рассмотрения многочастичных членов. Наиболее широко используемыми моделями являются электронная модель Хаббарда [24] и спиновая модель Гейзенберга [25].

### 1.2.1 Модель Хаббарда

Модель Хаббарда является наиболее универсальной моделью изучения систем с сильными электронными корреляциями. Она может быть применена для решения многочастичной задачи в рамках активного подпространства локализованных состояний, где приближение локальной плотности не работает корректно. В наиболее простом случае данное подпространство содержит только один уровень (на один магнитный ион), который в соответствии с принципом Паули может быть пустым, наполовину или полностью заполненным. Гамильтониан такой системы можно записать в следующем виде [24]:

$$\hat{H} = \sum_{ij, \sigma\sigma'} t_{ij}^{\sigma\sigma'} \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma'} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl, \sigma\sigma'} U_{ijkl} \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma'}^+ \hat{a}_{l\sigma} \hat{a}_{k\sigma}, \quad (1.27)$$

где  $\hat{a}_{i\sigma}^+$  ( $\hat{a}_{i\sigma}$ ) оператор рождения (уничтожения) электрона со спином  $\sigma$  на узле  $i$ . Одночастичная часть гамильтониана (1.27) записывается через матрицы хоппингов  $t_{ij}^{\sigma\sigma'}$ , которые могут быть вычислены при помощи параметризации полного гамильтониана системы в приближении локальной плотности посредством базиса функций Ванье  $W_i(\mathbf{r})$ :  $t_{ij}^{\sigma\sigma'} = \langle W_i | \hat{H}^{\sigma\sigma'} | W_j \rangle$ . Многочастичный член представлен матрицей кулоновского взаимодействия  $U_{ijkl}$ , которая в неэкранированном виде равна

$$v_{ijkl} = \int W_i^*(\mathbf{r}) W_k(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} W_j^*(\mathbf{r}') W_l(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (1.28)$$

Наиболее значимым в интеграле (1.28) являются вклады с комбинациями орбиталей  $v = v_{iiii}$ ,  $v_{ij} = v_{ijij}$  и  $J_{ij}^{D(bare)} = v_{ijji}$ , которые соответствуют одноузельному кулоновскому, межузельному кулоновскому и нелокальному прямому обменному взаимодействию, соответственно. В дальнейшем для этих взаимодействий используются стандартные обозначения неэкранированных  $v, v_{ij}, J_{ij}^{D(bare)}$  и соответствующие им экранированных  $U, V_{ij}, J_{ij}^D$  величин.

Обычно при учете многочастичной части ограничиваются рассмотрением только одноузельного кулоновского взаимодействия [63]:

$$\hat{H} = \sum_{ij, \sigma\sigma'} t_{ij}^{\sigma\sigma'} \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma'} + U \sum_{i, \sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma}, \quad (1.29)$$

где  $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{i\sigma}$ . Данная модель хорошо описывает системы с локализованными электронами, в этом случае нелокальные многочастичные члены оказываются

пренебрежимо малы. Однако, для ряда систем с делокализованным характером электронной плотности и значительной гибридизацией атомных состояний, межузельное кулоновское  $V_{ij}$  и нелокальное прямое обменное взаимодействие  $J_{ij}^D$  играют существенную роль [64–66], и их необходимо учитывать для реалистичного моделирования [67].

Учет экранирования может быть произведен в рамках приближения случайных фаз (RPA). В данном приближении экранированное кулоновское взаимодействие представляется как линейный отклик электронной плотности на внешнее возмущение, которое из диаграммного представления (Рисунок 1.1) может быть выведено в форме [59]

$$U(\mathbf{q}) = \frac{v(\mathbf{q})}{1 - v(\mathbf{q})P(\mathbf{q})}, \quad (1.30)$$

где  $P(\mathbf{q})$  – одночастичная поляризационная функция, которая в статическом пределе записывается как

$$P(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{m\mathbf{k}}^{occ} \sum_{n\mathbf{k}'}^{unocc} \frac{|\langle \psi_{m\mathbf{k}} | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \psi_{n\mathbf{k}'} \rangle|^2}{\varepsilon_{m\mathbf{k}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}'} + i\eta}. \quad (1.31)$$

В выражении (1.31)  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ , суммирование идет внутри первой зоны Бриллюэна, которая включает переходы из заполненных  $m$  в пустые  $n$  состояния.  $\Omega$  – объем элементарной ячейки,  $\eta$  – эффективное размытие,  $\varepsilon_{m\mathbf{k}}$  и  $\psi_{m\mathbf{k}}$  соответствуют собственным значениям и состояниям гамильтониана системы.

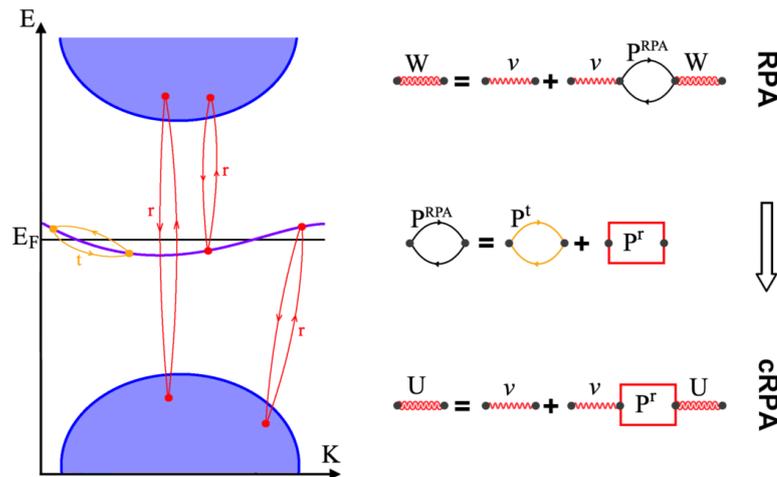


Рисунок 1.1 — Схематичное изображение процессов, за счет которых происходит экранирование кулоновского взаимодействия  $v$ . В методе cRPA исключаются процессы самоэкранирования внутри активного подпространства локализованных состояний – энергетической зоны на уровне Ферми. Рисунок воспроизведен из работы [68].

Здесь необходимо отметить, что активное подпространство локализованных состояний также участвует в процессе экранирования  $v(\mathbf{q})$  в рамках метода RPA. Это приводит к эффекту самоэкранирования, который необходимо исключить, чтобы корректно оценить параметры кулоновских взаимодействий. Для этой цели был разработан метод constrained RPA [69], в рамках которого весь электронный спектр разделяется на низкоэнергетическую часть  $t(target)$ , состоящую из активного подпространства локализованных состояний и часть  $r(rest)$ , включающую в себя все остальные состояния [68]. Поляризационную функцию представляют в виде суммы  $P = P^t + P^r$ . Первое слагаемое содержит только переходы внутри спектра  $t$ , второе включает в себя переходы и внутри  $r$ , и переходы между  $t$  и  $r$  (Рисунок 1.1). Использование  $P^r$  в формуле (1.30) дает частично экранированную величину кулоновских взаимодействий, которую обычно используют при рассмотрении электронной модели сильнокоррелированных систем.

Следующий шаг заключается в решении построенной модели Хаббарда (1.27), что является довольно сложной задачей. Существующие методы используют различные приближения. К примеру, в методе Хартри-Фока, который был применен для моделирования поверхностных  $sp$ -электронных наноструктур в данной диссертационной работе (Глава 5), рассматривается предел статических корреляций [70], где многочастичная часть (1.27) выражается в следующем виде [71]:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma'}^+ \hat{a}_{l\sigma'} \hat{a}_{k\sigma} &\approx \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{k\sigma} \langle \hat{a}_{j\sigma'}^+ \hat{a}_{l\sigma'} \rangle + \hat{a}_{j\sigma'}^+ \hat{a}_{l\sigma'} \langle \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{k\sigma} \rangle - \\ &- \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{l\sigma'} \langle \hat{a}_{j\sigma'}^+ \hat{a}_{k\sigma} \rangle - \hat{a}_{j\sigma'}^+ \hat{a}_{k\sigma} \langle \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{l\sigma'} \rangle. \end{aligned} \quad (1.32)$$

В результате данного приближения многочастичная задача электронной модели (1.27) сводится к более простой проблеме:

$$\left( \hat{t}_{\mathbf{k}} + \hat{\mathcal{V}}_{\mathbf{k}}^{HF} \right) |\Phi_{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}} |\Phi_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (1.33)$$

где  $\hat{t}_{\mathbf{k}}$  – Фурье образ матриц перескока,  $\hat{\mathcal{V}}_i^{HF}$  – потенциал Хартри-Фока. Данное уравнение решается самосогласованно относительно матрицы плотности:

$$\hat{n} = \sum_{\mathbf{k}}^{occ} |\Phi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \Phi_{\mathbf{k}}|. \quad (1.34)$$

Другие методы как теория динамического среднего поля [20], точная диагонализация [72] или квантовый метод Монте Карло [73] используют предел

бесконечной размерности системы, либо ограничены рассмотрением небольшого числа узлов, либо испытывают “проблему знака” в пределе низких температур, соответственно. Современные методы, основанные на матричном представлении состояний (MPS) позволяют решить часть проблем [74], однако, они тоже имеют определенные ограничения в размерности задачи.

### 1.2.2 Модель Гейзенберга

Спиновая модель Гейзенберга дает наглядное представление о магнитной системе, поскольку в рамках нее изучаемая система представляется в виде взаимодействующих между собой локализованных магнитных моментов  $\hat{\mathbf{S}}_i$ . В билинейном представлении данную модель можно записать следующим образом [75]:

$$\hat{H} = \sum_{i>j} \hat{\mathbf{S}}_i \overset{\leftrightarrow}{J}_{ij} \hat{\mathbf{S}}_j, \quad (1.35)$$

где суммирование идет один раз по всем парам спинов. В рамках данной модели спины разных ионов связаны между собой посредством парного обменного взаимодействия  $\overset{\leftrightarrow}{J}_{ij}$ . В некоторых случаях, кроме как парных, необходим учет биквадратичных, кольцевых (ring exchange) и других членов [76], однако, в рассматриваемых в рамках данного диссертационного исследования соединениях ими можно пренебречь.

Парная матрица обменного взаимодействия  $\overset{\leftrightarrow}{J}_{ij}$  может быть разложена на симметричную и антисимметричную часть [75]:

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{J}^S &= \frac{1}{2}(\overset{\leftrightarrow}{J} + \overset{\leftrightarrow}{J}^T), \\ \overset{\leftrightarrow}{J}^A &= \frac{1}{2}(\overset{\leftrightarrow}{J} - \overset{\leftrightarrow}{J}^T). \end{aligned} \quad (1.36)$$

Симметричную часть матрицы обычно представляют в виде суммы  $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij}$ -тензора с нулевым следом и изотропного члена:

$$\overset{\leftrightarrow}{J}^S_{ij} = \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij} + \frac{1}{3}\text{Tr}(\overset{\leftrightarrow}{J}^S_{ij}) = \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij} + J_{ij} \quad (1.37)$$

Антисимметричная часть преобразовывается в вектор  $\mathbf{D}_{ij} = [d^x, d^y, d^z]$ , компоненты которого равны:

$$\overset{\leftrightarrow}{J^A} = \begin{pmatrix} 0 & d^z & -d^y \\ -d^z & 0 & d^x \\ d^y & -d^x & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.38)$$

Итоговое выражение имеет следующий вид:

$$\hat{H} = \sum_{i>j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j + \sum_{i>j} \mathbf{D}_{ij} [\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j] + \sum_{i>j} \hat{\mathbf{S}}_i \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij} \hat{\mathbf{S}}_j. \quad (1.39)$$

Первый член представляет собой гамильтониан Гейзенберга с изотропным обменным взаимодействием  $J_{ij}$  [25]. В отличие от двух других членов, изотропное обменное взаимодействие не зависит от пространственной ориентации двух связанных между собой магнитных моментов  $i$  и  $j$ , но ее знак определяет их предпочтительную взаимную ориентацию, упорядочивая их сонаправленно (ферромагнитно) при  $J_{ij} < 0$  или противоположно направленно (антиферромагнитно) при  $J_{ij} > 0$ . Чаще всего это взаимодействие является самым значимым вкладом в магнитную энергию системы.

Второй и третий член в выражении (1.39) – взаимодействие Дзялошинского-Мория (DM) [77] и симметричное анизотропное взаимодействие [78], возникающие за счет спин-орбитальной связи в системе. Последнее стремится ориентировать магнитные моменты коллинеарно и строго упорядоченно в пространстве, взаимодействие DM обычно вызывает слабое отклонение от коллинеарного порядка и достигает максимального значения при ортогональной ориентации двух связанных спинов.

Для систем, характеризующихся спином  $S > 1/2$ , кроме парных взаимодействий, важную роль в формировании магнитоупорядоченного состояния играет одноузельная анизотропия. Такая анизотропия может иметь характер легкой оси или плоскости, ориентируя магнитные моменты по данной оси или позволяя вращаться им в легкой плоскости без изменения энергии системы, соответственно. Обычно при рассмотрении спиновой модели ось  $z$  системы направляют вдоль легкой оси (или перпендикулярно легкой плоскости). Тогда одноузельную анизотропию можно записать как добавочный член в гамильтониан (1.39) через соответствующий параметр  $D_i$  в виде

$$\hat{H}_{SIA} = \sum_i D_i (\hat{S}_{zi})^2. \quad (1.40)$$

В таком случае отрицательное (положительное) значение параметра  $D_i$  будет соответствовать ситуации легкой оси (плоскости).

Результирующие значения параметров спиновой модели (1.39) для конкретного соединения обычно являются следствием суммарного эффекта различных по природе механизмов магнитных взаимодействий. Одним из них является сверхобменное взаимодействие [79]. Оно возникает за счет виртуальных процессов перескока электронов между магнитными атомами, которые чаще всего реализуются через промежуточный немагнитный атом-лиганд (Рисунок 1.2). Использование базиса функций Ванье позволяет строить минимальные по количеству эффективных орбиталей модели, но при этом учитывать гибридизацию атомных состояний. В локализованном пределе  $U \gg t$  ( $V_{ij} = J_{ij}^D = 0$ ) электронная модель (1.27) сводится к эффективной спиновой модели  $S = 1/2$  с антиферромагнитным взаимодействием:

$$J_{ij} = \frac{4}{U} \text{Tr}_\sigma \{ \hat{t}_{ji} \hat{t}_{ij} \}. \quad (1.41)$$

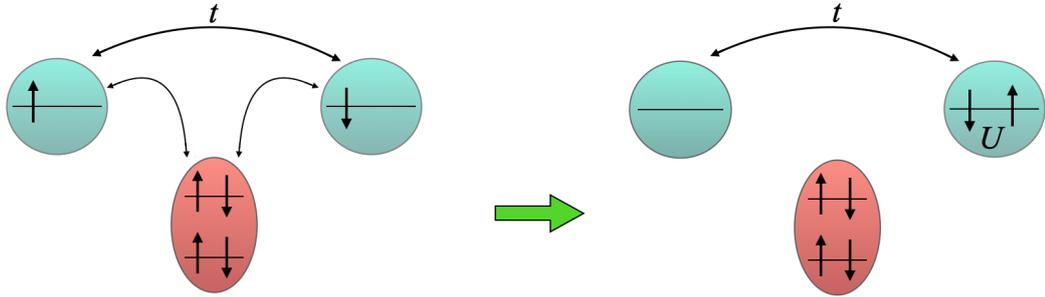


Рисунок 1.2 — Механизм сверхобмена двух магнитных атомов через состояния промежуточного атома-лиганда. Стрелками указаны виртуальные процессы перескока электрона в возбужденное состояние.

По аналогичной схеме реализуются и межузельные анизотропные магнитные взаимодействия. За счет спин-орбитальной связи (1.18) происходит смешивание пустых и заполненных состояний магнитного иона, в результате которого в системе формируются симметричные и антисимметричные обменные взаимодействия [77; 78]:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{ij} &= \frac{i}{U} [\text{Tr}_\sigma(\hat{t}_{ij}) \text{Tr}_\sigma(\hat{t}_{ji} \hat{\boldsymbol{\sigma}}) - \text{Tr}_\sigma(\hat{t}_{ji}) \text{Tr}_\sigma(\hat{t}_{ij} \hat{\boldsymbol{\sigma}})], \\ \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij} &= \frac{1}{U} [\text{Tr}_\sigma(\hat{t}_{ji} \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \otimes \text{Tr}_\sigma(\hat{t}_{ij} \hat{\boldsymbol{\sigma}}) + \text{Tr}_\sigma(\hat{t}_{ij} \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \otimes \text{Tr}_\sigma(\hat{t}_{ji} \hat{\boldsymbol{\sigma}})], \end{aligned} \quad (1.42)$$

где  $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$  матрицы Паули. Обозначение  $\otimes$  соответствует тензорному произведению.

Еще одним важным вкладом в магнитную энергию системы является прямое обменное взаимодействие  $J_{ij}^D = U_{ijji}$  (1.28):

$$J_{ij}^{D(bare)} = \int W_i^*(\mathbf{r})W_j(\mathbf{r})\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}W_i^*(\mathbf{r}')W_j(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.43)$$

Оно возникает за счет прямого перекрытия волновых функций валентных состояний (функций Ванье  $W(\mathbf{r})$ ) и по своей природе является ферромагнитным. Обычно данное взаимодействие является значимым для близлежащих магнитных ионов в системе, или для ситуаций, когда сверхобменное взаимодействие подавлено за счет  $90^\circ$  геометрии связи металл – лиганд – металл, поскольку параметр хоппинга зависит от угла связи  $\alpha$  как  $\hat{t}_{ij} \sim \cos(\alpha)$  [80]. В рамках данной диссертационной работы исследуются низкоразмерные системы, где наблюдается существенная гибридизация атомных состояний. Поэтому нелокальные механизмы магнитных взаимодействий находятся в фокусе (Глава 2).

Более точное рассмотрение обменных взаимодействий возможно в рамках первопринципных DFT+ $U$  расчетов. В частности, для выделенной пары атомов  $i - j$  обменное взаимодействие может быть определено через разность полных энергий системы, полученных для разных типов магнитных упорядочений [81]:

$$J_{ij} = \frac{E_{\uparrow\uparrow} + E_{\downarrow\downarrow} - E_{\uparrow\downarrow} - E_{\downarrow\uparrow}}{4S^2}. \quad (1.44)$$

При вычислении полных энергий  $E_{\uparrow\downarrow}$  необходимо, чтобы ориентация остальных магнитных моментов в системе не менялась. Аналогично возможно вычисление компонент анизотропных взаимодействий, которое достигается за счет рассмотрения неколлинеарных магнитных конфигураций.

Другой метод основан на теореме локальных сил, согласно которому взаимодействие между двумя магнитными моментами может быть найдено через вторую вариацию полной энергии по малым углам отклонения этих моментов от коллинеарного положения, т.е.  $J_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{S}_i \partial \mathbf{S}_j}$  [82]. Результирующая величина  $J_{ij}$  имеет вид:

$$J_{ij} = \frac{1}{2\pi S^2} \int_{-\infty}^{E_F} d\varepsilon \Im \left( \sum_{m,m',n,n'} \Delta_i^{mm'} G_{ij\downarrow}^{m'n}(\varepsilon) \Delta_j^{nn'} G_{ji\uparrow}^{n'm}(\varepsilon) \right), \quad (1.45)$$

где  $m, m', n, n'$  орбитальные квантовые числа,  $\Delta_i^{mm'} = H_{ii\uparrow}^{mm'} - H_{ii\downarrow}^{mm'}$  одноузельное спиновое расщепление. Одночастичная междузельная функция Грина может

быть определена как

$$G_{ij\sigma}^{mm'}(\varepsilon) = \frac{1}{N_K} \sum_{\mathbf{k}, l} \frac{c_{i\sigma}^{ml}(\mathbf{k}) c_{j\sigma}^{m'l*}(\mathbf{k})}{\varepsilon - E_{\sigma}^l(\mathbf{k})} \quad (1.46)$$

В данном выражении  $c_{i\sigma}^{ml}(\mathbf{k})$  соответствует  $l$  компоненте собственного вектора с собственным значением  $E_{\sigma}^l(\mathbf{k})$ . Эти величины могут быть получены путем параметризации низкоэнергетической части  $M$  зон полного электронного спектра. В отличие от метода полных энергий, данный подход позволяет определить магнитные взаимодействия между отдельными парами орбиталей магнитных ионов. Такое разложение полного обменного взаимодействия между магнитными атомами на орбитальные вклады дает возможность анализировать сложные магнитные упорядочения в реальных кристаллах на основе симметрии отдельных орбитальных состояний. Это соответствует фундаментальному – истинно микроскопическому уровню описания материалов.

### 1.3 Связь с экспериментом

Решение построенных магнитных моделей дает возможность оценить экспериментально наблюдаемые магнитные характеристики системы. За счет этого удастся установить возможную связь между параметрами моделей и наблюдаемыми в эксперименте макроскопическими магнитными свойствами.

#### 1.3.1 Термодинамические характеристики

Обычно измерение термодинамических характеристик, таких как температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  и удельной теплоемкости  $C_p(T)$ , является первым шагом экспериментального исследования магнитных свойств системы. Для их теоретического описания могут быть использованы введенные ранее электронные и спиновые модели. Высокотемпературная часть  $\chi(T)$  подчиняется закону Кюри-Вейсса  $\chi(T) = \chi_0 + C/(T + \Theta)$ , где  $\chi_0$  – температурно независимый член,  $C$  – константа Кюри. Температура Кюри-Вейсса

$\Theta$  связана с обменными взаимодействиями  $J_{ij}$  между магнитными моментами системы и может быть оценена в рамках приближения среднего поля [36] или случайных фаз [83]. Более общее выражение для аппроксимации  $\chi(T)$  в пределе высоких температур дает метод высокотемпературного разложения (HTSE) [84].

Как известно, наблюдаемое значение динамической переменной  $\hat{A}$  при конечных температурах для системы с гамильтонианом  $\hat{H}$  определяется как  $\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}})$ , где статистическая сумма  $Z = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})$  и  $\beta = 1/k_B T$ . Данная задача может быть решена несколькими методами.

Во-первых, спектр гамильтониана  $\hat{H}$  может быть найден точно с использованием метода полной численной диагонализации. Для этого соответствующий гамильтониан представляют в виде матрицы и проводят ее численную диагонализацию. Используя полученные собственные вектора и значения, не представляется сложным вычисление наблюдаемого значения необходимой динамической переменной во всем промежутке температур. Однако, фундаментальная ограниченность данного метода заключается в возможности решения задачи только для небольшого числа  $N$  узлов решетки в силу экспоненциального роста размерности гамильтониана. Поэтому задачу с бесконечным количеством узлов сводят к задаче небольшого кластера с периодическими граничными условиями, что неизбежно приводит к проблеме эффекта конечной размерности. Частично данную проблему удастся решить, ограничившись анализом небольшого числа состояний, наименьших по энергии, что обычно достаточно для описания свойств основного и близлежащих возбужденных состояний наименьшей энергии системы при низких температурах. Для этой цели используют алгоритм Ланцоша [85].

Во-вторых, многочастичная задача может быть решена приближенно, проводя оценку статистической суммы  $Z$  различными стохастическими методами. В этом заключается идея квантового метода Монте Карло (QMC). Наиболее широко используемыми алгоритмами являются метод интегралов по траекториям (loop-алгоритм [86]), в котором статистическая сумма выражается в виде отдельных вкладов спиновых конфигураций и соответствующих диаграмм, и метод стохастических разложений [87], который основан на перестановке диагональных матричных элементов гамильтониана в членах разложения  $e^{-\beta \hat{H}}$ . В отличие от метода точной диагонализации, квантовый метод Монте Карло позволяет анализировать достаточно большие системы, исключая проблему эффекта ко-

нечной размерности. Однако, следует отметить, что вклады весов различных конфигураций в статистическую сумму  $Z$  должны быть положительно определенными. В противном случае в нее будут входить члены с разными знаками, что приводит к большим статистическим ошибкам. Данное явление известно как “проблема знака” [88], возникающая для систем с магнитной фрустрацией.

В последнее время большую популярность приобретают методы, основанные на тензорных [89] и нейронных [90] сетях. В отличие от QMC, они могут быть применены для фрустрированных систем, и позволяют не ограничиваться рассмотрением малых кластеров, но подвержены различным недостаткам, таким как зависимость решения от стартовых условий, внутренних параметров и т.д. В настоящее время эти методы совершенствуются, исследования в данной области продолжаются.

### 1.3.2 Анализ нейтронных спектров

Нейтронная спектроскопия широко используется для определения характеристик кристаллических структур и магнитных взаимодействий. В отличие от рентгеноструктурного анализа, нейтроны могут рассеиваться на атомных ядрах и на магнитных моментах электронов. Это является большим преимуществом, позволяя анализировать вид магнитного упорядочения (упругое рассеивание), и оценивать параметры магнитных взаимодействий (неупругое рассеивание) в системе. Ключевой характеристикой такого эксперимента является дифференциальное сечение, которое определяется как число рассеявшихся нейтронов в промежутке телесного угла  $d\Omega$  и энергии  $dE$  [51]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \sim F^2(\mathbf{q})e^{-2W} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - q_\alpha q_\beta) S^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, E), \quad (1.47)$$

где  $\mathbf{q}$  – разница между волновыми векторами падающего и отраженного нейтрона. Информация о магнитных взаимодействиях содержится в динамическом структурном факторе  $S^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, E = \hbar\omega)$ , который определяет коллективное поведение спинов электронов. При наличии магнитного порядка в системе, он может быть описан в рамках (линейной) спин-волновой теории (LSWT), что

позволяет напрямую связать его с магнитной моделью [91]. Фактор Дебая-Уоллера  $W$  принимает во внимание небольшие тепловые колебания узлов решетки. Магнитный форм-фактор  $F(\mathbf{q})$  учитывает пространственное распределение магнитных моментов. На практике чаще всего используют  $F(\mathbf{q})$  в ионном приближении [92]. Однако, такое приближение справедливо только для случая локализованных магнитных моментов в системе. В соединениях переходных металлов обычно атомные состояния характеризуются сильной гибридизацией, что также говорит о делокализованной природе магнитных моментов. В этом случае использование только одного ионного приближения приводит к неполному описанию нейтронных спектров [15; 93]. В рамках данной диссертационной работы был разработан метод для расчета ковалентного форм-фактора в базисе функций Ванье, который позволяет наиболее полно учитывать пространственное распределение магнитных моментов в системе.

### 1.3.3 Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) является одной из важнейших экспериментальных методик для изучения двумерных и поверхностных систем. Данный метод основан на явлении квантовомеханического туннелирования электронов от щупа микроскопа в образец за счет прикладываемого напряжения  $V$  между щупом и образцом [94]. В результате этого возникает ток туннелирования  $I$ , который содержит информацию о системе в виде топографического изображения поверхности (Рисунок 1.3). Более того, данный метод позволяет манипулировать отдельными атомами, выстраивая необходимые искусственные структуры на поверхности системы, что открывает новые перспективы создания миниатюрных (размером нескольких атомов) элементов наноэлектроники [95]. Дальнейшее совершенствование этой методики позволило измерять магнитные свойства системы, используя магнитный щуп [96] и эффект электронного парамагнитного резонанса [97], а также напрямую извлекать параметры магнитной модели (1.39) изучаемой системы, учитывая неупругие процессы в спектроскопии [98; 99].

Для интерпретации полученных результатов часто используют приближение Терсоффа-Хаманна, в рамках которого ток туннелирования в точке

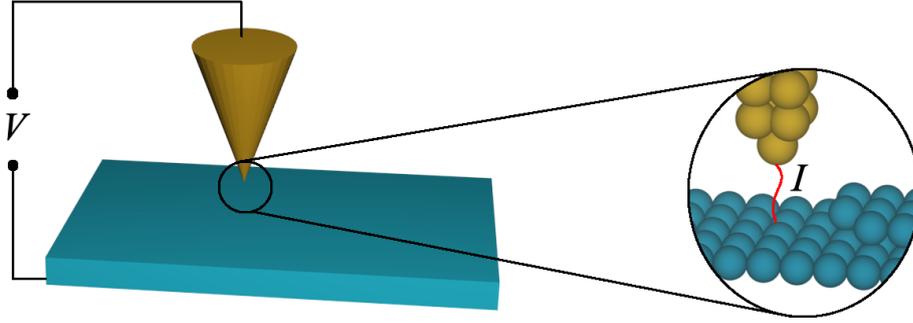


Рисунок 1.3 — Схематичное изображение сканирующего туннельного микроскопа (STM).

положения щупа  $\mathbf{r}$  пропорционален локальной плотности состояний [100; 101]:

$$I(\mathbf{r}, V) \sim \int [f(\varepsilon) - f(\varepsilon - eV)] \times [n(\varepsilon - eV)N(\mathbf{r}, \varepsilon) + \mathbf{m}(\varepsilon - eV)\mathbf{M}(\mathbf{r}, \varepsilon)] d\varepsilon, \quad (1.48)$$

где  $n(\varepsilon)$  и  $N(\mathbf{r}, \varepsilon)$  – плотность состояний щупа и поверхности,  $f(\varepsilon)$  – функция Ферми - Дирака. Магнитная часть тока туннелирования содержит плотность намагниченности щупа  $\mathbf{m}(\varepsilon)$  и поверхности  $\mathbf{M}(\mathbf{r}, \varepsilon)$ , поэтому результирующий ток туннелирования будет зависеть от локальной намагниченности каждой конкретной точки образца. Это позволяет идентифицировать формирование нетривиальных магнитных структур в системе, используя сканирующую туннельную микроскопию со спиновой поляризацией [96].

В настоящее время существуют несколько методов моделирования спектров STM [101; 102], которые, используя обоснованные упрощения, дают согласующиеся с экспериментальными данными результаты [103]. Однако, в случае сильной гибридизации атомных состояний и соответствующей ей делокализации электронной плотности, что наблюдается для изучаемых в этой работе поверхностных *sp*-электронных наноструктур (Глава 5), применение таких методов может вызывать неточности в получаемых данных топографических изображений электронной и магнитной плотности. В диссертационной работе разработан метод для моделирования спектров STM в базисе функций Ванье, который позволяет проводить корректный учет пространственного распределения электронной плотности и способствует более точному описанию спектров STM с учетом магнитной степени свободы.

## Глава 2. Разработка методов численной оценки эффектов гибридизации атомных состояний с использованием функций Ванье

Концепция гибридизации атомных состояний основывается на идее, что при образовании связей в системах вместо исходных  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$  электронных орбиталей формируются смешанные или гибридные состояния. В отличие от атомных орбиталей, они более делокализованы в пространстве и вытянуты по направлению соседних атомов, благодаря чему достигается их более полное перекрытие с состояниями соседних атомов. При этом затраты энергии на деформацию атомных орбиталей компенсируется образованием более прочной связи. Обычно гибридизация происходит между состояниями атомов переходного металла и немагнитных атомов-лигандов при определенной геометрии системы, либо для состояний атомов на подложке. Это приводит к ситуации, в которой электронные плотности валентных состояний оказываются делокализованными, т.е. часть электронной плотности концентрируется между атомами, что должно быть учтено в процессе описания реальных материалов. При построении микроскопических моделей это может быть достигнуто путем рассмотрения дополнительных нелокальных членов, таких как межузельные кулоновские  $V_{ij}$  и прямые обменные  $J_{ij}^D$  взаимодействия [67]. Кроме того, при интерпретации экспериментальных спектров нейтронного рассеяния и сканирующей туннельной микроскопии эффект гибридизации атомных состояний также должен быть принят во внимание посредством учета пространственного распределения электронных и магнитных плотностей изучаемой системы.

Функции Ванье  $W(\mathbf{r})$ , которые являются альтернативным базисом для описания электронных и магнитных свойств систем, позволяют учитывать эффекты гибридизации. В силу особенности процедуры их построения,  $W(\mathbf{r})$  содержат в себе вклады различных атомных и внеатомных состояний, что делает их более предпочтительными при описании соединений с существенно нелокальным характером электронной плотности. Ниже представлены методы расчета различных необходимых магнитных характеристик в базисе функций Ванье, которые были успешно применены при изучении магнитных свойств низкоразмерных систем.

## 2.1 Учет гибридизации атомных состояний при расчете магнитного форм-фактора

В первую очередь, гибридизация атомных состояний должна быть учтена при интерпретации экспериментальных спектров нейтронного рассеяния. Это может быть достигнуто посредством использования магнитного форм-фактора  $F(\mathbf{q})$ , который отражает пространственное распределение магнитной плотности в системе. На практике чаще всего используют  $F(\mathbf{q})$  в ионном приближении, т.е. в локализованном пределе, в котором он определяется через функцию Бесселя  $j_0(qr)$  и радиальную часть  $U(r)$  волновой функции изолированного магнитного атома, на котором рассеивается нейтрон. Для удобства данное выражение аппроксимируется тремя гауссианами [92]:

$$F(q) = \int dr 4\pi r^2 U^2(r) j_0(qr) = \langle j_0(q) \rangle = Ae^{-aq^2} + Be^{-bq^2} + Ce^{-cq^2} + D. \quad (2.1)$$

Коэффициенты данного интеграла рассчитаны для различных атомов и приведены в кристаллографических таблицах [92]. Недостаток данного приближения заключается в том, что в случае существенной гибридизации атомных состояний в системе, оно не позволяет полностью описать экспериментальный нейтронный спектр, что было показано на примере системы  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  [15]. В результате этого возникают неточности в оценках наблюдаемых данных, таких как величина магнитного момента и значения магнитных взаимодействий [15; 93].

С другой стороны, альтернативную картину дают функции Ванье  $W(\mathbf{r})$ , которые учитывают гибридизацию атомных состояний в системе. Для простоты рассмотрим случай однозонной модели со слабой спин-орбитальной связью, описываемая в базисе функций Ванье. Магнитный форм-фактор  $F(\mathbf{q})$  может быть определен как Фурье образ нормированной спиновой плотности  $M_s(\mathbf{r})$ :

$$F(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} M_s(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} |W(\mathbf{r})|^2. \quad (2.2)$$

Для оценки данного выражения можно использовать упрощенную процедуру учета вкладов ближайших атомов лиганда  $F_p(\mathbf{q})$  в результирующую спиновую плотность, что представлено в работе [93]. В данном диссертационном исследовании используется численное интегрирование функций Ванье  $W(\mathbf{r})$ ,

которые рассчитаны в рамках первопринципного моделирования рассматриваемых систем.

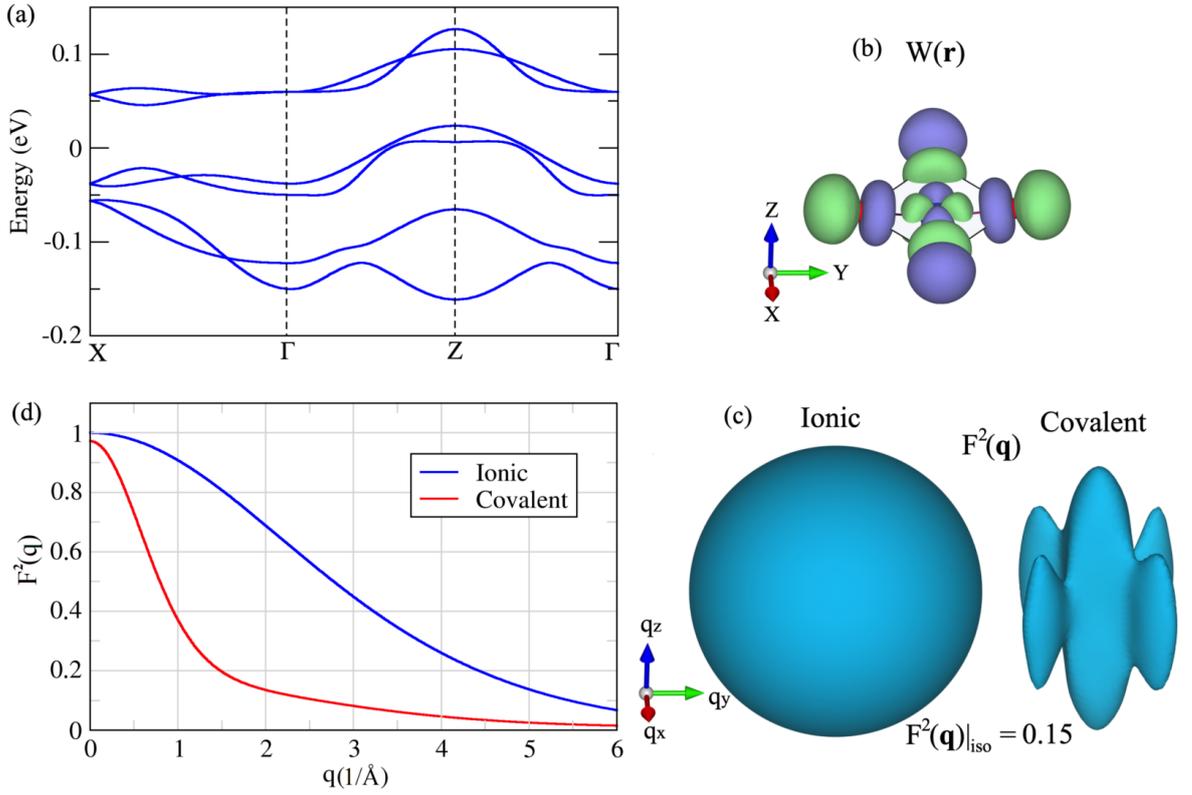


Рисунок 2.1 — (a) Энергетические зоны  $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$  вблизи уровня Ферми и (b) функции Ванье  $x^2 - y^2$  симметрии, описывающие данные валентные состояния. (c) Трехмерные изображения ионного  $\text{Cu}^{2+}$  [104] и ковалентного магнитного форм-фактора, и (d) их угловое усреднение.

Проанализируем возможность применения данного подхода на примере оксида меди  $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$  со спином  $S = 1/2$ . В силу структурных особенностей данной системы, некоррелированный спектр вблизи уровня Ферми представлен полузаполненными энергетическими зонами [Рисунок 2.1(a)], наибольший вклад в которые вносят  $3d$  состояния меди  $x^2 - y^2$  симметрии. Однако, благодаря гибридизации состояний  $3d$  меди и  $2p$  кислорода, вклад последних тоже оказывается существенным [39]. Параметризация соответствующих состояний функциями Ванье  $W(\mathbf{r})$  демонстрирует значительную локализацию зарядовой плотности на близлежащих атомах кислорода плакетки  $\text{CuO}_4$  [Рисунок 2.1(b)]. Поэтому рассчитанный в базисе данной функции магнитный форм-фактор  $F(\mathbf{q})$  имеет более локализованный и менее симметричный вид по сравнению с сферически симметричным форм-фактором иона  $\text{Cu}^{2+}$  [104]. Кроме того, ковалентный форм-фактор в угловом усреднении  $F(q) = \int F(q, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$  демонстрирует более быстрый спад с увеличением  $q$ .

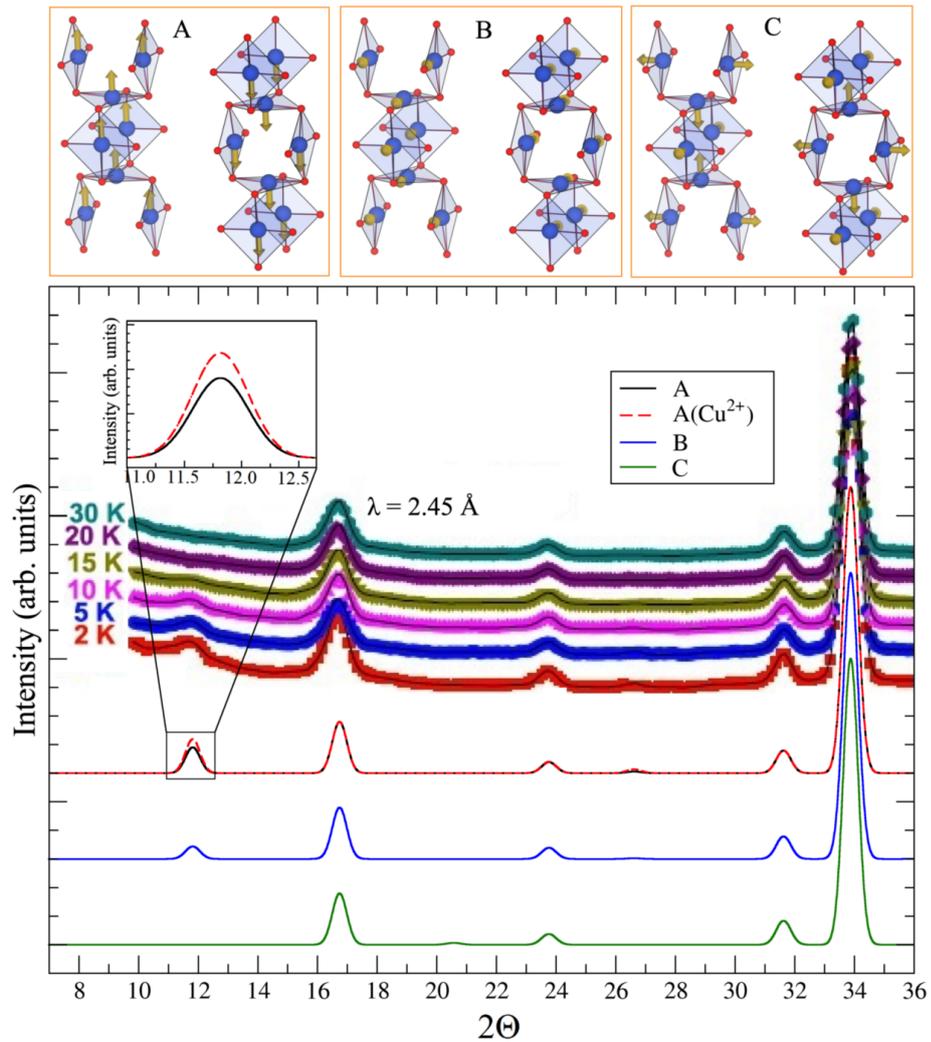


Рисунок 2.2 — (Сверху) Возможные магнитные конфигурации основного состояния системы  $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ . (Снизу) Сравнение экспериментальных и теоретических спектров нейтронного рассеяния с учетом гибридационных эффектов в магнитном форм-факторе. Экспериментальные данные (жирные линии) взяты из работы [105], тонкие линии соответствуют результатам моделирования для различных магнитных конфигураций. Вставка показывает влияние гибридизации состояний меди и кислорода на нейтронное рассеяние.

Теперь покажем, что учет ковалентной связи также важен для идентификации конкретного типа магнитного порядка, реализующегося в системе. Для моделирования нейтронных спектров был использован пакет *Jana2006* [106], в рамках которого были рассмотрены три возможные магнитные конфигурации основного состояния в  $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$  (Рисунок 2.2). Экспериментальный спектр содержит пик вблизи  $11.8^\circ$ , который исчезает при увеличении температуры выше  $T_N \simeq 16.4$  К, указывая на его магнитный характер. Использование ковалентного форм-фактора позволяет более точно описать интенсивность данного магнитного пика, симметрия которой согласуется с магнитными конфигурациями "А" и "В". Отсюда можно сделать вывод, что с точки зрения

эксперимента нейтронного рассеяния, основным состоянием могут считаться обе магнитные конфигурации, когда как конфигурация "С" может быть исключена из рассмотрения. Это согласуется с теоретическими результатами, выявившие формирование магнитной конфигурации "А" путем построения и решения низкоэнергетической магнитной модели системы с учетом спин-орбитальной связи [39]. В дальнейшем будет показан пример влияния магнитного форм-фактора на экспериментальную оценку величины магнитного момента (Глава 4).

## 2.2 Моделирование спектров сканирующей туннельной микроскопии в системах с частичной делокализацией магнитных моментов

Гибридизация атомных состояний также должна быть учтена при описании спектров сканирующей туннельной микроскопии (STM). В приближении Терсоффа-Хаманна возникающий при напряжении  $V$  ток туннелирования между щупом STM и образцом в точке положения щупа  $\mathbf{r}$  может быть записан как [100; 101]

$$I(\mathbf{r}, V) \sim \int [f(\varepsilon) - f(\varepsilon - eV)] \times [n(\varepsilon - eV)N(\mathbf{r}, \varepsilon) + \mathbf{m}(\varepsilon - eV)\mathbf{M}(\mathbf{r}, \varepsilon)] d\varepsilon. \quad (2.3)$$

Здесь  $n(\varepsilon)$  и  $\mathbf{m}(\varepsilon)$  соответствуют плотности электронных состояний и намагниченности щупа, которые обычно можно считать независимыми от энергии. Поверхность характеризуется плотностью электронных состояний  $N(\mathbf{r}, \varepsilon)$  и намагниченности  $\mathbf{M}(\mathbf{r}, \varepsilon)$ .

На практике ток туннелирования (2.3) рассчитывается несколькими методами. Наиболее простым является орбитально независимый метод [102], который основан на следующих предположениях: (i) спин-зависимая плотность электронных состояний каждого атома  $\alpha$  с локальной осью квантования может быть переопределена относительно направления намагниченности щупа  $\mathbf{m}$  углом поворота  $\theta_\alpha$ ; (ii) вклад отдельного атома  $\alpha$  в локальную плотность состояний в вакууме определяется экспоненциально спадающей волновой функцией  $\sim e^{-2\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha|}$ . В пределе небольших напряжений  $V$ , интегрирование может быть

заменено значением плотности состояний на уровне Ферми  $\varepsilon_F$ :

$$\begin{aligned} N(\mathbf{r}, \varepsilon_F) &= \sum_{\alpha} (N_{\alpha}^{\uparrow} + N_{\alpha}^{\downarrow}) e^{-2\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\alpha}|} \\ \mathbf{m} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}, \varepsilon_F) &= \sum_{\alpha} (N_{\alpha}^{\uparrow} - N_{\alpha}^{\downarrow}) \cos \theta_{\alpha} e^{-2\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\alpha}|}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Ток туннелирования в точке положения щупа приобретает следующий вид:

$$I(\mathbf{r}, V) \sim \sum_{\alpha} [1 + P_T P_S \cos \theta_{\alpha}] e^{-2\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\alpha}|}, \quad (2.5)$$

где  $P_{T,S} = (N_{T,S}^{\uparrow} - N_{T,S}^{\downarrow}) / (N_{T,S}^{\uparrow} + N_{T,S}^{\downarrow})$  соответствуют спиновой поляризации щупа и поверхности, соответственно. Преимущество данного метода заключается в отсутствии необходимости расчета полного распределения электронной плотности системы. При этом может быть рассмотрено любое магнитное упорядочение (коллинеарное и неколлинеарное), включая спин-спиральные и скирмионные состояния, что было показано на примере моделирования магнитных спектров сканирующей туннельной микроскопии (SP-STM) для монослоя атомов железа на поверхности Ir(111) [103]. Недостаток состоит в неточном описании электронной структуры, которая не всегда может быть хорошо воспроизведена экспоненциально спадающими в вакууме локализованными волновыми функциями. Гибридизация атомных состояний играет существенную роль в этом вопросе.

С другой стороны, электронные и магнитные плотности могут быть рассчитаны на уровне первопринципного моделирования [101]. Для этого из полного самосогласованного расчета системы выделяют небольшую часть спектра, ширина которой пропорциональна напряжению  $V$ , на ее основе извлекают распределения электронных  $N(\mathbf{r}, \varepsilon)$  и магнитных  $\mathbf{M}(\mathbf{r}, \varepsilon)$  плотностей. Рассчитанный таким образом спектр STM наиболее точно воспроизводит особенности системы. Недостаток заключается в необходимости использования относительно больших вычислительных ресурсов и в сложности моделирования несоизмеримых магнитных упорядочений.

Корректное описание распределения электронной и магнитной плотности может быть достигнуто посредством использования функций Ванье  $W(\mathbf{r})$ . В отличие от экспоненциально спадающих волновых функций, функции Ванье рассчитываются на основе первопринципного моделирования, поэтому они учитывают специфику рассматриваемой системы, принимая во внимание ее

возможный делокализованный характер электронов. По аналогии с (2.4), соответствующие плотности могут быть представлены в следующем виде:

$$\begin{aligned} N(\mathbf{r}, \varepsilon) &= |W(\mathbf{r})|^2 N_{loc}(\varepsilon), \\ \mathbf{M}(\mathbf{r}, \varepsilon) &= |W(\mathbf{r})|^2 \mathbf{M}_{loc} N_{loc}(\varepsilon), \end{aligned} \quad (2.6)$$

где  $N_{loc}(\varepsilon)$  – локальная плотность электронных состояний первопринципного моделирования. Локальная намагниченность  $\mathbf{M}_{loc}$  каждого атома может быть извлечена из других модельных расчетов, к примеру, результатов Монте Карло для спиновой модели, либо подобрана для воспроизведения необходимого магнитного упорядочения.

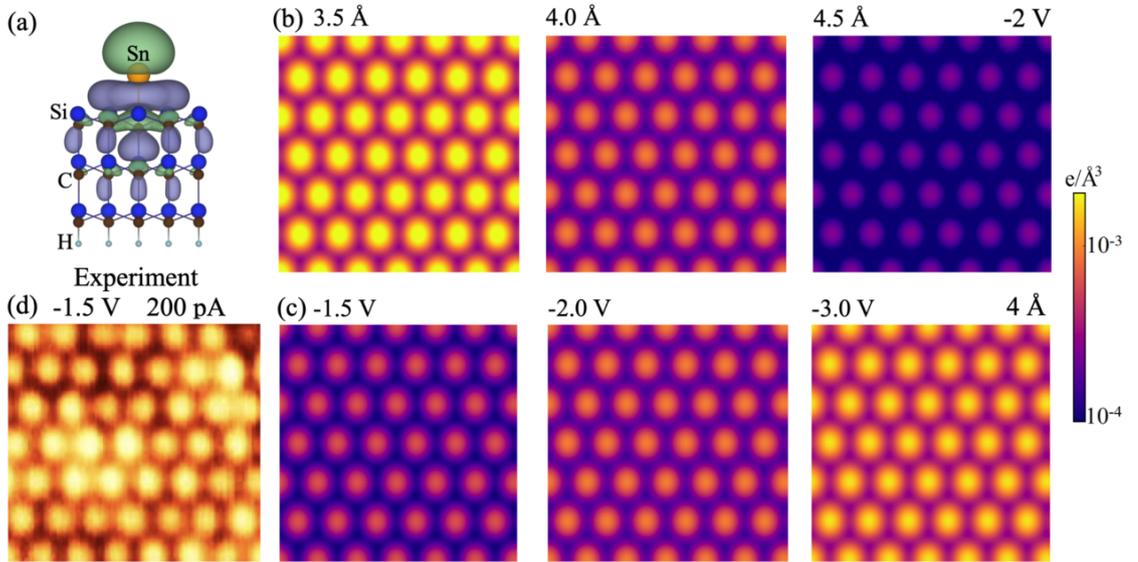


Рисунок 2.3 — (a) Функция Ванье, описывающая валентные электроны в системе Sn/SiC(0001). Моделированные спектры STM в зависимости от (b) расстояния между щупом и поверхностью при напряжении -2 V, а также в зависимости (c) от напряжения при расстоянии 4 Å. Экспериментальный спектр (d) взят из работы [107].

Для примера рассмотрим поверхностную наноструктуру Sn/SiC(0001), в которой атомы олова формируют регулярную треугольную решетку. Первопринципное моделирование показывает, что магнетизм этой системы имеет существенно нелокальный характер в силу ее *sp* природы (Глава 5). Валентные электроны в системе могут быть описаны функцией Ванье  $p_z$  симметрии, обладающей сложной формой за счет гибридизации с подложкой, и которая едва ли корректно может быть описана экспоненциально спадающей волновой функцией. Результирующие спектры STM для немагнитного случая представлены на рисунке 2.3.

В первую очередь, данный метод позволяет корректно моделировать немагнитный случай. В режиме постоянного напряжения ток туннелирования возрастает при уменьшении расстояния между щупом и поверхностью. Это происходит из-за того, что при такой манипуляции увеличивается электронная плотность в точке положения щупа, которое видно на уровне функции Ванье. Кроме того, при фиксированном положении щупа, ток туннелирования может быть усилен за счет увеличения напряжения  $V$ , поскольку это будет способствовать вовлечению все большего количества электронных состояний (валентной зоны или зоны проводимости в зависимости от приложенного напряжения) в процесс туннелирования. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальным спектром [107].

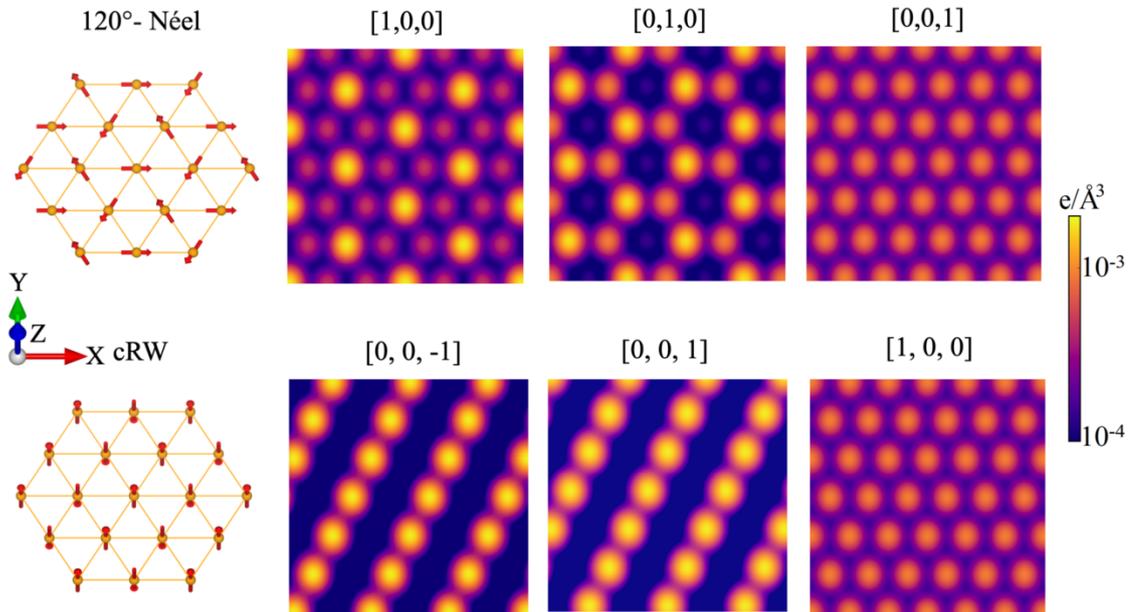


Рисунок 2.4 — Моделированные спектры SP-STM для системы Sn/SiC(0001) в зависимости от направления магнитной поляризации щупа и рассматриваемого магнитного упорядочения ( $120^\circ$  - Néel и cRW). Расстояние между щупом и поверхностью равно  $4 \text{ \AA}$ , напряжение  $-2 \text{ V}$ .

Важно также отметить, что данный метод дает возможность моделировать спектры STM со спиновой поляризацией (SP-STM). На рисунке 2.4 приведены результаты моделирования для возможных упорядочений на треугольной решетке:  $120^\circ$  - Néel и cRW. В зависимости от направления магнитной поляризации щупа, каждый атом будет вносить разный вклад в ток туннелирования исходя из его локальной намагниченности. Несмотря на делокализованный характер отдельно взятых магнитных моментов, базис функций Ванье позволяет корректно описать этот эффект, и способствует возможности идентификации

реализуемых магнитных конфигураций в спектре сканирующей туннельной микроскопии со спиновой поляризацией (Глава 5).

### 2.3 Расчет нелокальных параметров модельного гамильтониана

Гибридизация атомных состояний должна быть учтена не только на уровне локальных характеристик как зарядовая и магнитная плотность, но и при построении микроскопических магнитных моделей изучаемых систем. Делокализация электронной плотности системы приводит к существенной модификации взаимодействий между электронами. Прежде всего, это обуславливается усилением нелокальных эффектов, как межузельные кулоновские  $V_{ij}$  [66] и прямые обменные  $J_{ij}^D$  [61] взаимодействия. Описываемые функциями Ванье  $W(\mathbf{r})$  гибридные орбитали сильнее перекрываются между собой, приводя к увеличению значений соответствующих интегралов неэкранированных величин:

$$\begin{aligned} v_{ij} &= \int W_i^*(\mathbf{r})W_i(\mathbf{r})\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}W_j^*(\mathbf{r}')W_j(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \\ J_{ij}^{D(bare)} &= \int W_i^*(\mathbf{r})W_j(\mathbf{r})\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}W_i^*(\mathbf{r}')W_j(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Данные параметры были рассчитаны для систем  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$  (Рисунок 2.5),  $\text{Sn}/\text{Si}(111)$  и  $\text{Sn}/\text{SiC}(0001)$  (Рисунок 2.6). Во всех трех случаях базис функций Ванье был построен параметризацией хорошо отделенной энергетической зоны (на один магнитный атом) на уровне Ферми. В силу различных вкладов атомных состояний в данную зону, результирующие функции Ванье имеют сложную форму, что отражается на уровне полученных параметров.

Во-первых, для всех систем неэкранированная величина кулоновского взаимодействия  $v_{ij}$  между ионами в дальних координационных сферах подчиняется зависимости  $e^2/r$ . Это указывает на то, что функции Ванье при больших расстояниях можно рассматривать как точечные объекты, и их конкретный вид не важен. Однако, с уменьшением расстояния форма построенных функций Ванье начинает играть доминирующую роль, приводя к более плавному изменению кривых  $v_{ij}$  от расстояния. В конечном итоге кривые сходятся к значению одноузельного кулоновского взаимодействия  $v$ , которое пропорционально дисперсии  $\Omega$  функций Ванье. Более локализованная функция Ванье

в  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$  ( $\Omega = 4.7 \text{ \AA}^2$ ) дает большее значение одноузельного кулоновского взаимодействия  $v = 13.8 \text{ eV}$ , чем делокализованные функции поверхностных систем  $\text{Sn}/\text{SiC}(0001)$ :  $\Omega = 7.9 \text{ \AA}^2$ ,  $v = 5.9 \text{ eV}$ ;  $\text{Sn}/\text{Si}(111)$ :  $\Omega = 16.8 \text{ \AA}^2$ ,  $v = 4.2 \text{ eV}$ ). Учет экранирования в рамках приближения случайных фаз с исключением эффектов самоэкранирования зон на уровне Ферми (метод cRPA) приводит к существенной перенормировке межузельного кулоновского взаимодействия  $v_{ij}$ , которая может достигать  $v_{ij}/V_{ij} \sim 10$  раз в зависимости от системы<sup>1</sup>.

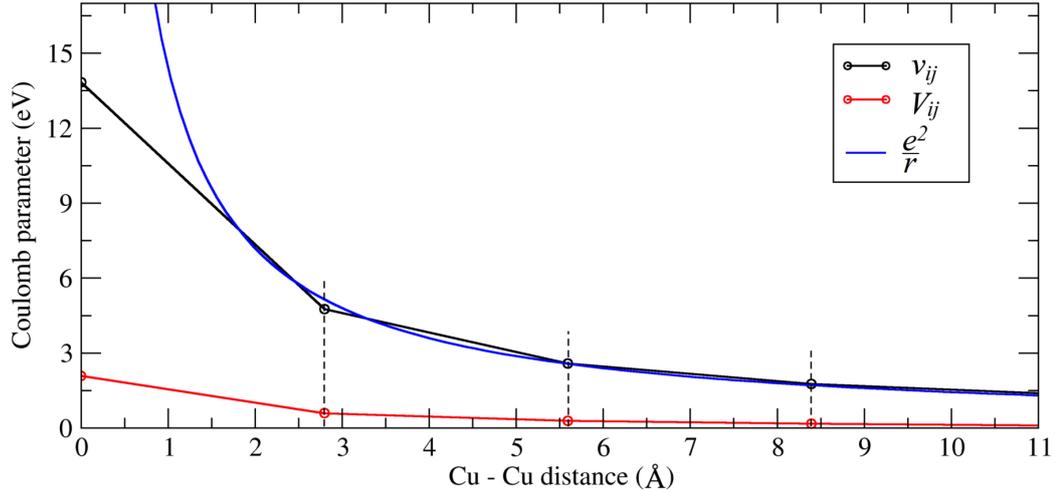


Рисунок 2.5 — Неэкранированные ( $v_{ij}$ ) и экранированные ( $V_{ij}$ ) кулоновские параметры для системы  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ .

С другой стороны, соответствующие параметры прямого обменного взаимодействия  $J_{ij}^{D(bare)}$  относительно малы и обычно составляют нескольких meV. Для их расчета было проведено численное интегрирование функций Ванье  $W(\mathbf{r})$  в прямом пространстве методом Монте Карло. Для достижения требуемой точности была выбрана область пространства  $V_B$ , в которой находится более 95 % зарядовой плотности, т.е.  $\int_{(V_B)} |W_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \geq 0.95$ . В результате получены значения  $J_{01}^{D(bare)}$ , равные 31.2 meV, 5.4 meV и 5.2 meV для  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Sn}/\text{Si}(111)$  и  $\text{Sn}/\text{SiC}(0001)$ , соответственно. Эти интегралы демонстрируют быстро затухающий характер, поэтому данным взаимодействием за пределами первой координационной сферы можно пренебречь [61]. Малость  $J_{01}^{D(bare)}$  усложняет применение схемы cRPA, поскольку расчет поляризационного оператора требует чрезвычайно точного интегрирования по зоне Бриллюэна, что является сложной вычислительной задачей. Один из возможных вариантов учета экранирования может быть реализован через перенормировочный коэффициент  $\epsilon$  в

<sup>1</sup>В трехмерной структуре  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$  экранирование намного сильнее, чем для атомов Sn на поверхности  $\text{Si}(111)$  и  $\text{SiC}(0001)$ .

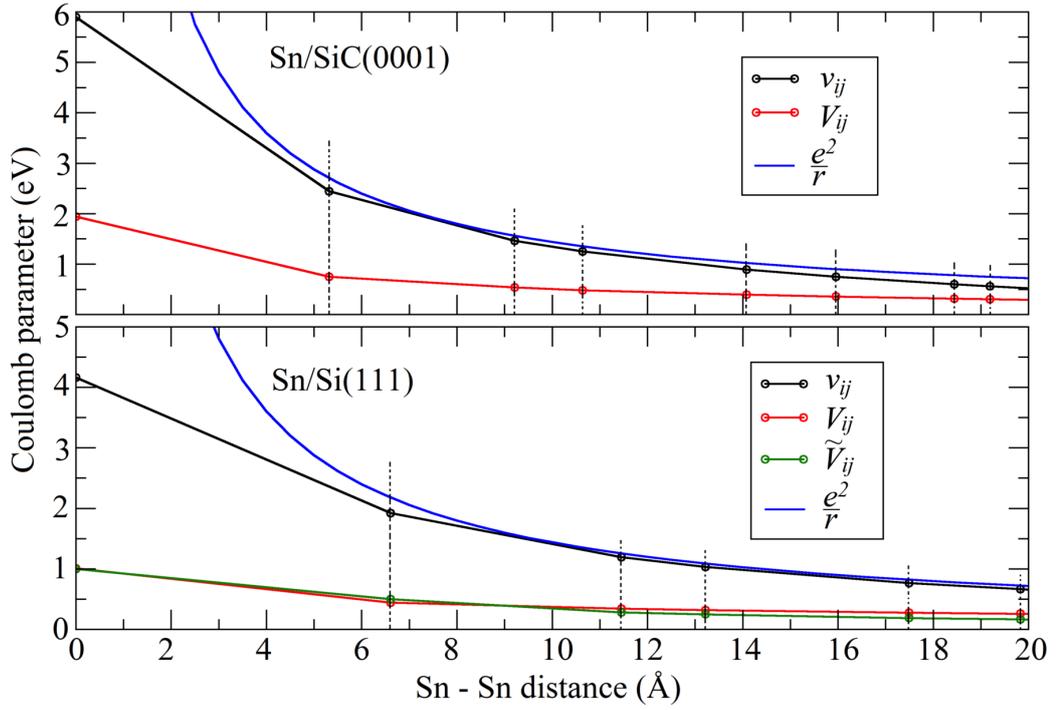


Рисунок 2.6 — Неэкранированные ( $v_{ij}$ ) и экранированные ( $V_{ij}$ ) кулоновские параметры для систем Sn/Si(111) и Sn/SiC(0001). Значения  $\tilde{V}_{ij}$  взяты из работы [65].

виде  $J_{01}^D = J_{01}^{D(bare)}/\epsilon$ . Делая допущение, что процессы экранирования для кулоновских и обменных параметров эквивалентны, можно выразить  $\epsilon = v_{ij}/V_{ij}$ . Кроме того, экранирование может быть учтено в рамках RPA без вычета эффектов самоэкранирования, что будет соответствовать нижнему пределу возможных значений прямого обмена. Несмотря на малость результирующих  $J_{ij}^D$ , они играют существенную роль в формировании магнитных свойств рассматриваемых систем (Главы 3 и 5).

## 2.4 Выводы к главе

В данной главе представлены методологические результаты применения функций Ванье для описания эффектов гибридизации атомных состояний и делокализации электронной плотности в изучаемых системах.

В первую очередь, показана возможность расчета ковалентного магнитного форм-фактора  $F(\mathbf{q})$  в базисе функций Ванье. В отличие от ионных форм-факторов, рассчитанные трехмерные картины  $F(\mathbf{q})$  демонстрируют локализованный характер и симметрию, которая учитывает специфику рассматри-

ваемой системы, а при угловом усреднении – более быстрый спад с увеличением модуля волнового вектора  $q$ . За счет этого может быть достигнуто более точное определение значения магнитного момента и магнитной конфигурации в эксперименте нейтронного рассеяния (Глава 4).

Базис функций Ванье был также применен при моделировании спектров сканирующей туннельной микроскопии STM для систем с существенно нелокальным характером магнетизма –  $sp$ -электронных наноструктур. Благодаря такому подходу показана возможность корректного учета распределения электронной плотности и экспериментальной идентификации формируемых магнитных упорядочений для поверхностных систем с частично делокализованными магнитными моментами (Глава 5).

Нелокальные механизмы магнитных взаимодействий – межузельные кулоновские  $V_{ij}$  и прямые обменные  $J_{ij}^D$  взаимодействия, могут быть эффективно описаны в рамках базиса функций Ванье, что было продемонстрировано на примерах  $sp$  и  $3d$  электронных систем. Расчет показывает, что конкретная форма функций Ванье с соответствующей дисперсией играет важную роль для взаимодействий между ионами в ближайших координационных сферах (Главы 3 и 5).

## Глава 3. Механизм стабилизации коллинеарного магнитного упорядочения в квазиодномерной системе $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$

### 3.1 Предпосылки к исследованию

Модель спинов  $S = 1/2$ , связанных между собой взаимодействием  $J_1$  в одномерной цепочке, является одной из наиболее простых и базовых моделей теории магнетизма. Её квантовое основное состояние в случае  $J_1 < 0$  (FM) соответствует состоянию с максимальными проекциями  $S_z$  каждого спина, для  $J_1 > 0$  (AFM) оно характеризуется спин-спиновой корреляционной функцией  $\langle \mathbf{S}_0 \mathbf{S}_i \rangle$ , значение которой экспоненциально затухает при увеличении расстояния между спинами [108].

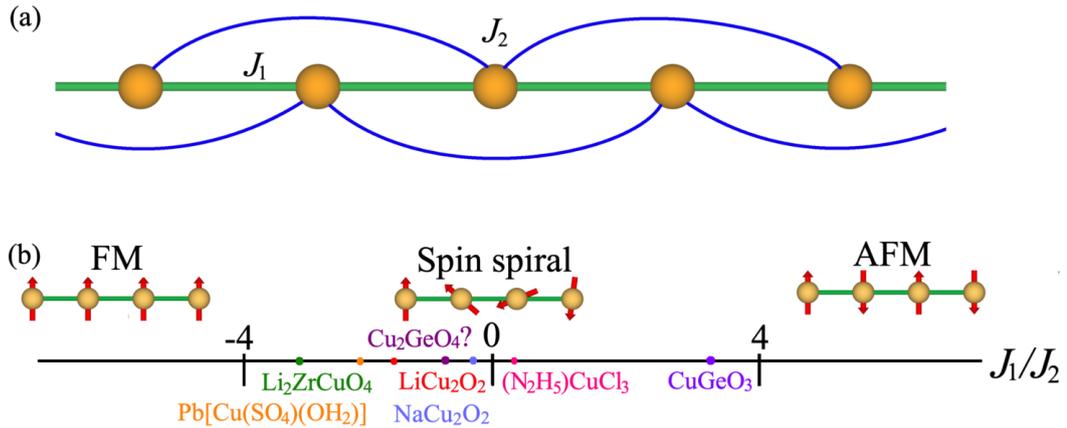


Рисунок 3.1 — (a) Магнитная модель  $J_1 - J_2$  и (b) ее классическая фазовая диаграмма.

Рисунок воспроизведен из работы [109].

При включении взаимодействия между вторыми соседями  $J_2$ , в системе могут формироваться различные магнитные фазы в зависимости от отношения  $J_1/J_2$  [109–111]. В классическом пределе спиновая спираль стабилизируется при  $J_2/|J_1| > \frac{1}{4}$ , в случае  $J_2/|J_1| < \frac{1}{4}$  взаимодействие  $J_2$  недостаточно сильное для отклонения спинов от коллинеарного порядка, поэтому в системе формируется ферромагнитное (FM) или антиферромагнитное (AFM) упорядочение в зависимости от знака  $J_1$ . Такая картина справедлива для большинства квазиодномерных систем, которые являются физической реализацией модели  $J_1 - J_2$ :  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  [112],  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  [113] и др. [Рисунок 3.1(b)]. Поскольку с точки зрения теоремы Мермина-Вагнера в одномерных моделях не может стабилизироваться

дальний магнитный порядок при конечных температурах [114], формирование магнитного упорядочения в таких системах обеспечивается за счет взаимодействий между цепочками, но при этом сама форма упорядочения определяется решением модели  $J_1 - J_2$ . Однако, существуют исключения из этой фазовой диаграммы. Одним из таких примеров является соединение  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ . Согласно действующей теоретической картине, в системе предсказывается формирование спиновой спирали [27], что экспериментально не подтверждается [26]. Это ставит вопрос о том, какие еще существуют внутренние механизмы, которые не учитывает данная фазовая диаграмма.

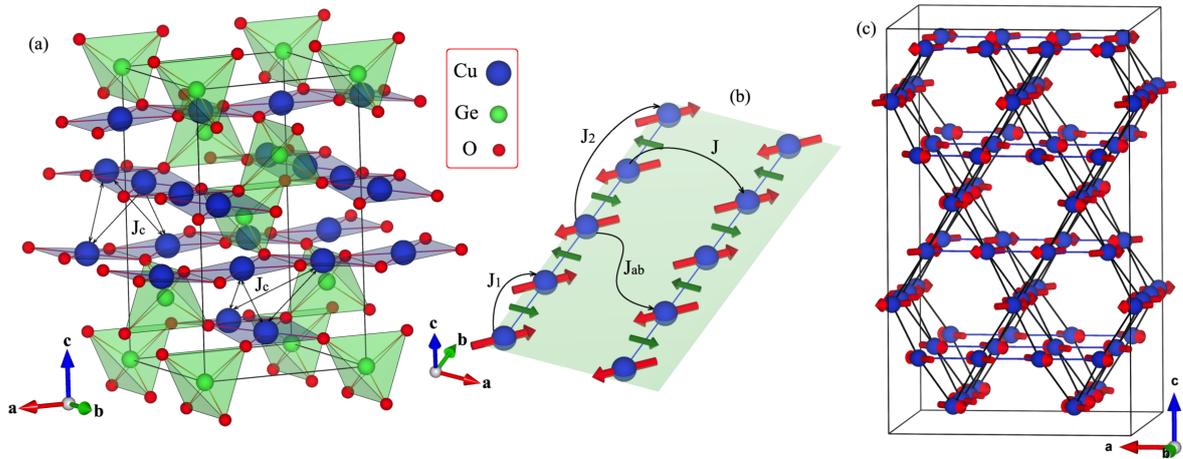


Рисунок 3.2 — (a) Кристаллическая структура соединения  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ . (b) Структурные цепочки атомов меди с основными обменными взаимодействиями. Зеленые стрелки соответствуют направлениям векторов Дзялошинского-Мория (DM), красные стрелки схематично показывают экспериментально наблюдаемое коллинеарное UDD упорядочение магнитных моментов. (c) Магнитное упорядочение UDD, полученное исследованием нейтронной спектроскопией [26].

Система  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$  обладает структурой шпинели, в которой плакетки  $\text{CuO}_4$ , формирующие структурные цепочки, связаны в трехмерную сеть через немагнитные тетраэдры  $\text{GeO}_4$  (Рисунок 3.2). В плоскости  $ab$  ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  со спином  $S = 1/2$  формируют эффективные цепочки, в которых реализуются взаимодействия между ближайшими  $J_1$  и следующими  $J_2$  соседями. Цепочки связаны между собой через взаимодействия  $J$ , сами плоскости соединены посредством слабых взаимодействий  $J_c$ , за счет которых формируется дальний магнитный порядок при  $T_N \sim 33$  К. Данная магнитная модель была подтверждена первопринципными расчетами, в результате которых получено  $J_1 \sim -5.2$  meV (FM),  $J_2 \sim 6.9$  meV (AFM) и  $J \sim 11.2$  meV [27]. Несмотря на то, что наиболее сильное взаимодействие  $J$  реализуется в перпендикулярном к структурным

цепочкам направлении, магнитное основное состояние определяется конкурирующими взаимодействиями  $J_1$  и  $J_2$ , которое согласно фазовой диаграмме должно соответствовать спиновой спирали [109], поскольку  $|J_1|/J_2 = 0.75 < 4$  [Рисунок 3.1(b)]. Нейтронные исследования не подтвердили данный сценарий, выявив формирование коллинеарного упорядочения  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  (UUDD) [26] с волновым вектором  $\mathbf{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ . Кроме того, было обнаружено формирование слабой электрической поляризации в системе ниже  $T_N$  [115; 116], природа которой при отсутствии спирального магнитного порядка в системах с квазиодномерной геометрией также остается неясной.

В данной главе представлены результаты теоретического исследования соединения  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ . Показано, что учет прямого обменного взаимодействия (Глава 2), в совокупности с расчетами анизотропных членов, возникающих за счет спин-орбитальной связи, позволяют построить расширенную микроскопическую магнитную модель данной системы, которая полностью описывает имеющиеся экспериментальные данные по нейтронной спектроскопии и электрической поляризации системы.

### 3.2 Построение магнитной модели

Для описания магнитных свойств  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$  была построена расширенная магнитная модель:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i>j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j + \sum_{i>j} \mathbf{D}_{ij} [\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j] + \sum_{i>j} \hat{\mathbf{S}}_i \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij} \hat{\mathbf{S}}_j, \quad (3.1)$$

где  $\mathbf{D}_{ij}$  – вектора Дзялошинского-Мория,  $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij}$  – симметричный анизотропный тензор. В отличие от изотропных взаимодействий  $J_{ij}$ , анизотропные члены могут способствовать стабилизации UUDD магнитного порядка. В частности,  $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij}$  делает предпочтительным коллинерное упорядочение магнитных моментов,  $\mathbf{D}_{ij}$  не стабилизирует коллинеарный порядок, но может нарушать спиральное состояние.

Параметры данной модели были рассчитаны в рамках функционала электронной плотности (DFT), используя приближение обобщенной градиентной

поправки (GGA) обменно-корреляционного функционала в следующих программных пакетах: псевдопотенциальный *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) [46], полнопотенциальные *Full-potential local-orbital minimum-basis code* (FPLO) [47] и *Full-potential linearised augmented-plane wave code* (ELK) [48].

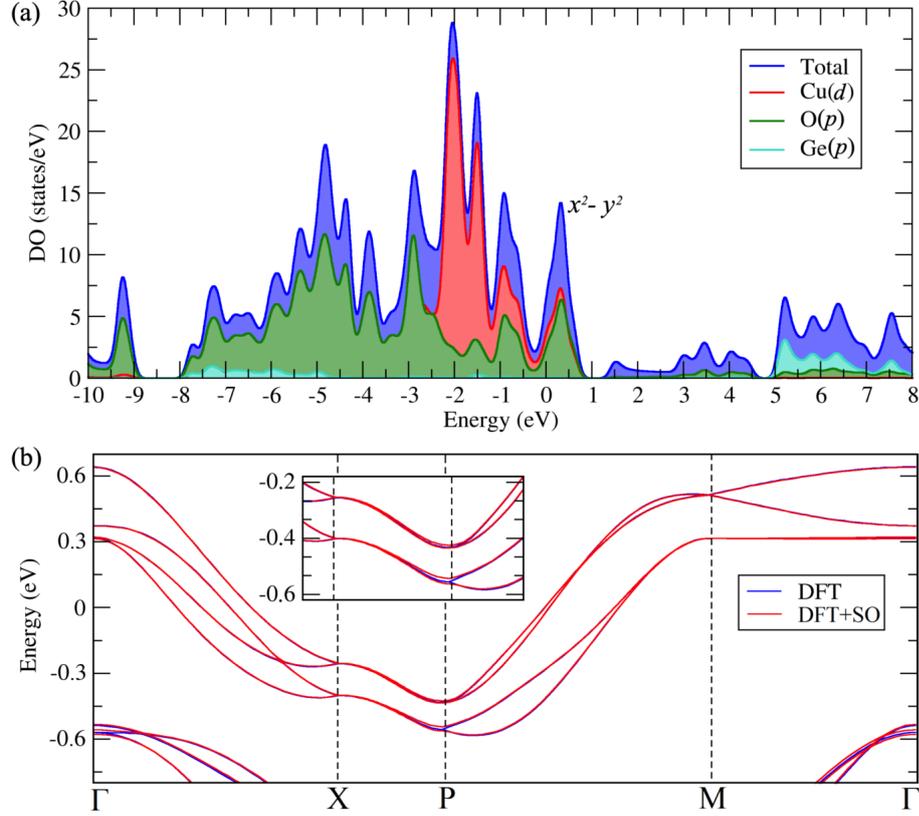


Рисунок 3.3 — (a) Плотности электронных состояний  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ , рассчитанные в рамках DFT (GGA). (b) Зонная структура вблизи уровня Ферми. Учет спин-орбитальной связи (DFT+SO) приводит к расщеплению энергетических зон, увеличенное изображение которого приведено во вкладке к рисунку.

В рамках приближения GGA система  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$  демонстрирует металлический характер, поскольку электронная структура на уровне Ферми представлена полузаполненными зонами  $x^2 - y^2$  симметрии, соответствующие  $3d$  состояниям меди, гибридованных с  $2p$  состояниями кислорода (Рисунок 3.3). Эффекты электронных корреляций были промоделированы в методе DFT+ $U$  [57] с учетом спин-орбитальной связи (SO), где параметры  $U_d = 9.5 \text{ eV}$  и  $J_H = 1 \text{ eV}$  были оценены при помощи процедуры линейного отклика [58].

Результатирующие значения обменных взаимодействий, рассчитанные посредством метода полных энергий коллинеарных спиновых конфигураций [81], представлены в таблице 1. Различные программные комплексы (VASP, FPLO,

Таблица 1 — Изотропные обменные взаимодействия (в meV) системы  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ , рассчитанные в рамках DFT+ $U$  ( $U_d = 9.5\text{eV}$ ,  $J_H = 1\text{eV}$ , FLL) с использованием трех различных программных комплексов: FPLO, ELK и VASP.

	FPLO	ELK	VASP
$J_1$	-7.2	-3.3	-0.2
$J_2$	6.0	5.0	5.6
$J$	9.0	7.8	8.5
$J_{ab}$	0.4	0.3	0.4
$J_c$	-0.1	0.5	-0.1

ELK) дают примерно одинаковое значение параметра  $J_2$ , однако оценка величины  $J_1$  нестабильна, и варьируется в пределах от  $-0.2\text{ meV}$  до  $-7.2\text{ meV}$ . Это приводит к неоднозначной физической картинке, поскольку данные конкурирующие взаимодействия определяют магнитное упорядочение в соответствии с фазовой диаграммой модели  $J_1 - J_2$ . Тот факт, что для других взаимодействий расчеты в разных программных пакетах демонстрируют согласие между собой указывает на то, что неоднозначность  $J_1$  связана не с численной ошибкой, а отражает сложную природу короткодействующих взаимодействий, включающие в себе прямое обменное и сверхобменное взаимодействие. Дальнедействующие взаимодействия в данной системе в целом могут быть описаны одним сверхобменным механизмом.

Чтобы исключить возможные технические проблемы, связанные с типом используемого базиса и сходимости полных энергий спиновых конфигураций, были проведены спин-поляризованные DFT расчеты без учета кулоновских корреляций ( $U_d = 0\text{eV}$ ,  $J_H = 0\text{eV}$ ). Полученный результат  $J_1 \sim 40\text{ meV}$  во всех трех программных комплексах (Таблица 2) говорит о том, что неоднозначность возникает не из-за типа базиса и разницы заселенностей соответствующих  $3d$  состояний атомов меди в используемых программных комплексах, а связана со способом выделения подпространства локализованных состояний в методе DFT+ $U$ , для которых учитываются кулоновские корреляции.

Анизотропные взаимодействия возникают за счет спин-орбитальной связи в системе, эффект которой виден как расщепление энергетических зон в электронной структуре (Рисунок 3.3). Значение орбитального момента ионов  $\text{Cu}^{2+}$  достигает максимальной величины  $M_L = 0.18\ \mu_B$  в перпендикулярном к плос-

Таблица 2 — Относительные энергии  $E$  (в meV) магнитных конфигураций в методе DFT и DFT+ $U$  ( $U_d = 9.5$  eV,  $J_H = 1$  eV, FLL), использованные для оценки  $J_1 = (E_{\uparrow\uparrow} + E_{\downarrow\downarrow} - E_{\downarrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow})/4S^2$  ( $S = 1/2$ ) в трех различных программных комплексах. Символы  $\uparrow$  и  $\downarrow$  соответствуют направлению магнитных моментов двух ближайших ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , связанных между собой взаимодействием  $J_1$ , при этом направления магнитных моментов других ионов  $\text{Cu}^{2+}$  были зафиксированы согласно процедуре [81]. Значения магнитных моментов двух взаимодействующих ионов меди  $m_1$  и  $m_2$  (в  $\mu_B$ ) приведены для сравнения.

		DFT			DFT+ $U$		
		FPLO	ELK	VASP	FPLO	ELK	VASP
$\uparrow\uparrow$	$E$	166.2	165.7	156.1	21.2	20.2	28.2
	$m_1$	0.65	0.62	0.55	0.80	0.80	0.80
	$m_2$	0.65	0.62	0.55	0.80	0.80	0.80
$\downarrow\downarrow$	$E$	0	0	0	0	0	0
	$m_1$	-0.57	-0.56	-0.52	-0.79	-0.79	-0.79
	$m_2$	-0.57	-0.56	-0.52	-0.79	-0.79	-0.79
$\uparrow\downarrow$	$E$	61.2	62.5	56.8	14.1	11.6	14.1
	$m_1$	0.64	0.62	0.56	0.80	0.80	0.80
	$m_2$	-0.55	-0.54	-0.49	-0.79	-0.79	-0.79
$\downarrow\uparrow$	$E$	63.7	64.7	58.9	14.3	11.9	14.3
	$m_1$	-0.55	-0.54	-0.49	-0.79	-0.79	-0.79
	$m_2$	0.64	0.62	0.56	0.80	0.80	0.80
$J_1$		41.3	38.5	40.4	-7.2	-3.3	-0.2

кости плакеток  $\text{CuO}_4$  направлении, по аналогии с другими низкоразмерными системами оксидов меди [39].

Взаимодействие Дзялошинского-Мория (DM) реализуется только для связи  $J_1$  ввиду нарушения инверсионной симметрии. Вектора DM лежат в плоскости  $ab$  перпендикулярно структурным цепочкам, причем в силу периодического измерения направления “перекашивания” плоскостей плакеток  $\text{CuO}_4$  по  $\mathbf{c}$ , данные вектора чередуют свое направление через каждый ион меди (Рисунок 3.2). Расчет DFT+ $U$ +SO дает величину  $\mathbf{D}_{01} = (0.01, 0, 0)$  meV. Для связей  $J$  и  $J_2$  инверсионная симметрия не нарушена, поэтому данное взаимодействие не реализуется.

В отличие от DM, симметричное взаимодействие присуще для всех связей, результирующие матрицы приведены в таблице 3. Ось вращения второго порядка  $C_{2v}$  и плоскость отражения  $\sigma_{bc}$  обнуляют все недиагональные компо-

ненты тензора  $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{J_1}$ , для связей  $J_2$  и  $J$  ось вращения отсутствует, что делает возможным появление ненулевых компонент  $bc$  и  $cb$ . Суммарный эффект этих взаимодействий  $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{\Sigma_J} = 2 \left( \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{J_1} + \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{J_2} + \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_J \right)$  определяет легкую ось вдоль  $\mathbf{a}^1$  для структурных цепочек, лежащих в направлении  $\mathbf{b}$ . Аналогично векторам DM, данное направление легкой оси меняется на  $\mathbf{b}$  для структурных цепочек вдоль  $\mathbf{a}$  из соседних слоев, т.е. легкая ось всегда остается перпендикулярной направлению цепочек.

Таблица 3 — Результирующие матрицы симметричных обменных взаимодействий (в meV) для системы  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ .

$\Gamma_{J_1}^{\mu\nu}$	$\Gamma_{J_2}^{\mu\nu}$	$\Gamma_J^{\mu\nu}$
$\begin{pmatrix} -0.03 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 0.03 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.00 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 0.02 \\ 0.00 & 0.02 & 0.00 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.01 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 0.03 \\ 0.00 & 0.03 & 0.01 \end{pmatrix}$

### 3.3 Воспроизведение экспериментальных данных

Для анализа построенной магнитной модели (3.1) использовался метод Латтинжера-Тиссы (LT) [117; 118], в рамках которого спины рассматриваются как классические векторы:

$$\mathcal{H}_{LT} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{S}_{\mathbf{k}}^* \overset{\leftrightarrow}{J}(\mathbf{k}) \mathbf{S}_{\mathbf{k}}, \quad (3.2)$$

где  $\mathbf{S}_{\mathbf{k}}$  – Фурье образ спиновых векторов:

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{S}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i}. \quad (3.3)$$

Диагонализация гамильтониана (3.2) дает выражение [119]:

$$\mathcal{H}_{LT} = \sum_{\mathbf{k}\mu} \omega_{\mathbf{k}\mu} S_{\mathbf{k}\mu}^* S_{\mathbf{k}\mu}, \quad (3.4)$$

---

<sup>1</sup>Поскольку компонента  $aa$  результирующего тензора наименьшая.

где  $S_{\mathbf{k}\mu} = \mathbf{S}_{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\mu}$ ,  $\omega_{\mathbf{k}\mu}$ , и  $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\mu}$  соответствуют собственным значениям и собственным векторам  $\overset{\leftrightarrow}{J}(\mathbf{k})$ . Мода  $S_{\mathbf{k}\mu}$  с наименьшим собственным значением  $\omega_{\mathbf{k}\mu}$  рассматривается как оптимальная с волновым вектором  $\mathbf{Q}_{LT}$ . Если построенное спиновое состояние  $\{\mathbf{S}_i\}$  есть линейная комбинация оптимальных мод, которая удовлетворяет условию строгой нормировки  $|\mathbf{S}_i|^2 = 1$ , то оно является основным состоянием системы [119].

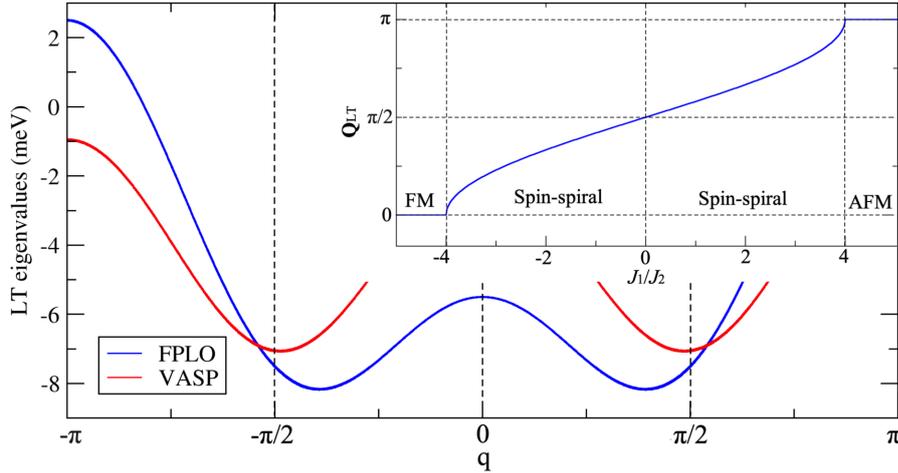


Рисунок 3.4 — Дисперсия собственных значений модели, рассчитанной в методе Латтинжера-Тиссы вдоль направления  $\mathbf{q} = (\frac{\pi}{2}, q)$ . Для расчета были использованы обменные взаимодействия  $J_{ij}$ , полученные при помощи программных комплексов FPLO и VASP. Вставка показывает зависимость волнового вектора  $\mathbf{Q}^{LT}$  модели  $J_1 - J_2$  от отношения  $J_1/J_2$ .

Спиральное состояние модели  $J_1 - J_2$  сохраняется в промежутке  $-4 < J_1/J_2 < 4$  (вкладка к рисунку 3.4). Условие  $J_1/J_2 = 0$  с волновым вектором  $\mathbf{Q}^{LT} = \frac{\pi}{2}$  соответствует двум возможным решениям: спиральному упорядочению с углом поворота  $\pi/2$  (ортогональная спиновая спираль) и экспериментально обнаруженному коллинеарному Uudd порядку. Поэтому можно ожидать стабилизации Uudd порядка при  $J_1 \simeq 0$ .

Результаты анализа гамильтониана  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$  представлены на рисунке 3.4. Антиферромагнитное взаимодействие между цепочками  $J$  определяет волновой вектор  $\pi/2$ , магнитный порядок вдоль цепочки зависит от отношения  $J_1/J_2$ . Результаты FPLO с сильным ферромагнитным взаимодействием  $J_1$  формируют спиновую спираль с углом поворота  $75^\circ$ , расчеты VASP с  $J_1 \sim 0$  соответствуют соизмеримому с кристаллической решеткой магнитному состоянию, где возможны два варианта согласно модели  $J_1 - J_2$ . Симметричное анизотропное взаимодействие в данном случае делает предпочтительным коллинеарное Uudd магнитное упорядочение, что также подтверждается прямым

DFT+ $U$ +SO расчетом, который демонстрирует меньшую энергию конфигурации UUDD по отношению к ортогональной спиновой спирали на  $0.45 \text{ meV}$ . В отсутствие взаимодействия  $J_c$ , симметричный анизотропный тензор  $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{\Sigma_J}$  будет ориентировать магнитные моменты перпендикулярно к структурным цепочкам, поэтому моменты из соседних слоев будут ортогональны друг другу, вызывая магнитную фрустрацию в системе. Поэтому в экспериментальном упорядочении UUDD направление моментов чередуется с  $\mathbf{a} + \mathbf{b}$  на  $\mathbf{a} - \mathbf{b}$  через каждый второй слой [Рисунок 3.2(с)]. В такой ситуации часть моментов будет ориентирована антипараллельно, эффективно понижая энергию системы через взаимодействие  $J_c$ .

В свою очередь, взаимодействие DM вызывает отклонение магнитных моментов от коллинеарного порядка (Рисунок 3.5), но величина данных отклонений мала ( $\sim 0.005 \mu_B$ ) для экспериментальной идентификации. Оценка электрической поляризации [120]  $\mathbf{P}_{ij} \sim \epsilon_{ij} \times [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$  дает ненулевую величину вдоль направления  $\mathbf{c}$ , которая, однако, компенсируется поляризацией соседнего слоя в соответствии с симметрией системы. Небольшие структурные искажения могут нарушить этот баланс, что будет приводить к возникновению экспериментально наблюдаемой макроскопической поляризации в системе ниже температуры  $T_N$  [115; 116].

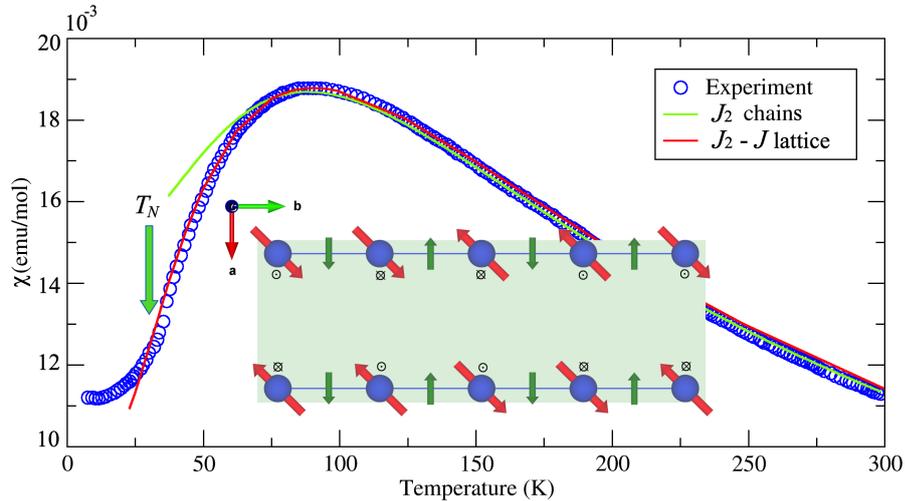


Рисунок 3.5 — Экспериментальная магнитная восприимчивость [27] и данные численных моделирований, полученных при помощи квантового метода Монте Карло (QMC). Вставка показывает слабые отклонения магнитных моментов от коллинеарного UUDD, возникающих из-за взаимодействия DM.

В силу  $J_1 \sim 0$  конечная модель в плоскости  $ab$  разбивается на две подрешетки с антиферромагнитными взаимодействиями  $J_2$  и  $J$  [Рисунок 3.2(b)].

Данная модель является нефрустрированной, поэтому может быть решена квантовым методом Монте Карло (QMC). Для этой цели был использован пакет *Algorithms and Libraries for Physics Simulations* (ALPS) [121]. Результирующая модель отлично воспроизводит экспериментальную кривую магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  [27] вплоть до температуры  $T_N$  (Рисунок 3.5) при использовании параметров  $J = 10.7$  meV,  $J_2 = 5.3$  meV,  $g = 2.33$  и  $\chi_0 = -1 \times 10^{-4}$  (emu/mol). Соответствующие величины обменных взаимодействий при этом хорошо согласуются с теоретически рассчитанными значениями (Таблица 1).

Таким образом, условие  $J_1 \simeq 0$  является необходимым для стабилизации экспериментально наблюдаемого упорядочения UUDD. С точки зрения симметрии нет никаких аргументов, в соответствии с которыми взаимодействие  $J_1$  становилось равным нулю. Возможный диапазон значений данного обменного интеграла определяется разностью энергий между UUDD и спиральным состоянием, что следует из анализа симметричной анизотропии. Квантовые эффекты, которые не учитываются в методе Латтинжера-Тиссы, также могут играть существенную роль в этом вопросе [122]. Данный случай показывает, что метод DFT+ $U$  не всегда производит оценку короткодействующих взаимодействий должным образом, что ранее также встречалось для других систем [27; 123]. Попытки варьирования параметра  $U_d$  и способа двойного учета (double counting) в FPLO с целью уменьшения результирующего значения  $J_1$  не позволяют восстановить согласие между теорией и экспериментом.

### 3.4 Гибридизация атомных состояний и роль прямого обменного взаимодействия

Характерной особенностью оксидов меди является то, что состояния  $3d$  меди и  $2p$  кислорода сильно гибридизованы [Рисунок 3.3(a)]. Для описания валентных состояний  $x^2 - y^2$  симметрии на уровне Ферми необходим базис, который бы учитывал данный эффект. Для этой цели могут быть использованы функции Ванье  $W(\mathbf{r})$ . Чтобы это продемонстрировать, на рисунке 3.6 представлены два различных сценария построения функций Ванье. В первом соответствующие функции  $x^2 - y^2$  симметрии были получены параметризацией только валентных состояний на уровне Ферми. Во втором в процесс

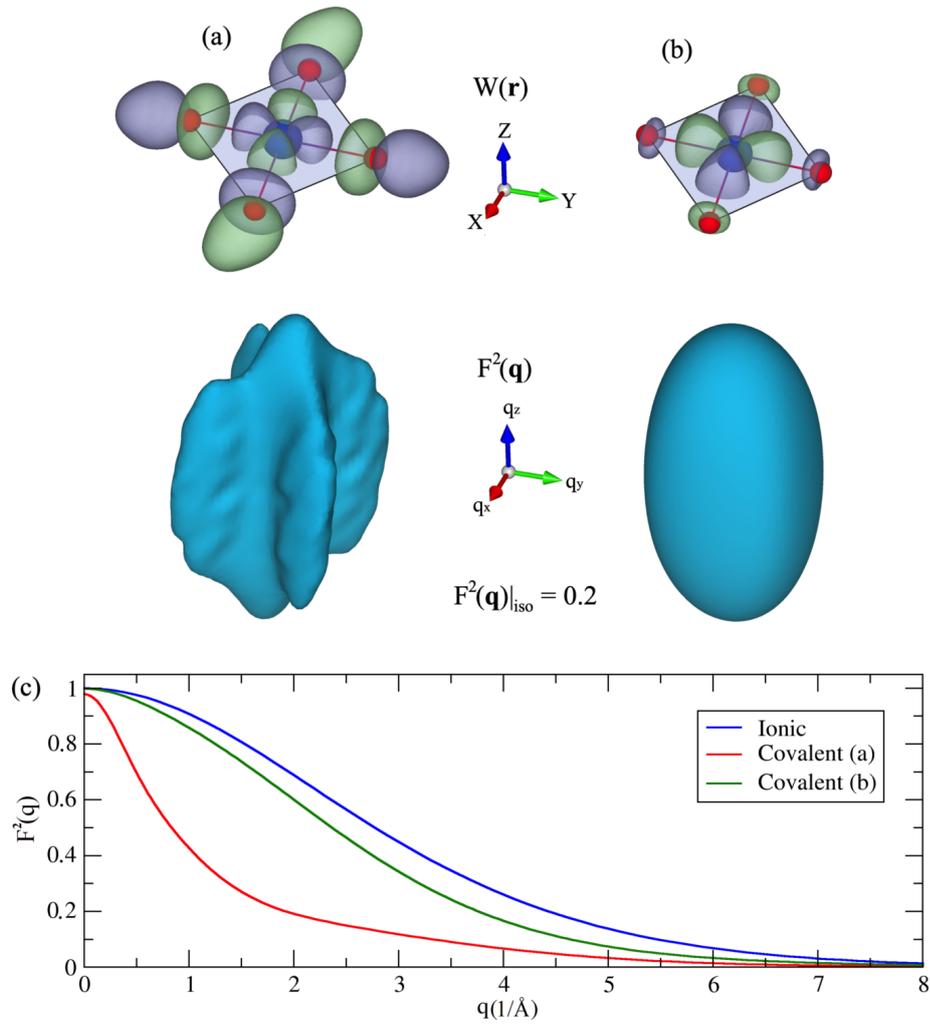


Рисунок 3.6 — Функции Ванье  $x^2 - y^2$  симметрии, полученные путем параметризации (а) валентных зон на уровне Ферми, и (b) всех Cu  $3d$  и O  $2p$  состояний. Разные цвета обозначают фазы функций Ванье. Нижняя панель демонстрирует трехмерный ковалентных форм-фактор  $F(\mathbf{q})$ , полученный путем Фурье преобразования соответствующих функций Ванье. (c) Сравнение ионного  $\text{Cu}^{2+}$  [104] и усредненных по углам ковалентных форм-факторов.

параметризации были включены все Cu  $3d$  и O  $2p$  состояния (квазиатомный базис). В результате видно, что в первом случае полученные функции демонстрируют значительную локализацию зарядовой плотности на близлежащих атомах кислорода плакетки  $\text{CuO}_4$ , указывая на гибридизацию состояний меди и кислорода. На уровне магнитного форм-фактора это отражается в виде понижения симметрии соответствующей трехмерной зависимости  $F(\mathbf{q})$ . Напротив, второй случай приводит к меньшему вкладу от атомов кислорода, поскольку последние описываются отдельными функциями Ванье. В результате этого  $F(\mathbf{q})$  более симметричный, аналогично чисто ионному форм-фактору  $\text{Cu}^{2+}$  [104]. При усреднении по углам  $F(q) = \int F(q, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$  ковалентный форм-фактор

демонстрирует более быстрый спад с увеличением  $q$ . Подобный эффект наблюдался и в других соединениях оксидов меди  $\text{Cu}^{2+}$  [15; 39; 93], который может быть причиной недооценки значения упорядоченного магнитного момента  $0.89 \mu_B$  для данного соединения в эксперименте по нейтронному рассеянию с использованием ионного форм-фактора [26].

Более того, за счет такой протяженной формы валентных орбиталей, орбитали соседних ионов могут значительно перекрываться между собой, усиливая нелокальное прямое ферромагнитное взаимодействие:

$$J_{ij}^{D(bare)} = \int W_i^*(\mathbf{r})W_j(\mathbf{r})\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}W_i^*(\mathbf{r}')W_j(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (3.5)$$

Конкуренция данного вклада с кинетическим членом  $J_{ij}^{kin}$ , возникающий за счет сверхобменного взаимодействия [79], является общим свойством оксидов меди, что было показано на следующих примерах:  $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ , в которой основные взаимодействия формируют топологию бумажных цепочек [39];  $\text{KCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$ , где несмотря на первоначальную сложность структуры, обменные взаимодействия образуют цепочки связанных тетраэдров [36];  $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$  с хорошо известной геометрией ортогональных димеров [32]. Результирующие значения изотропных обменных взаимодействий можно записать как

$$J_{ij} = J_{ij}^{kin} - 2J_{ij}^D. \quad (3.6)$$

Для системы  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$  была проведена численная оценка ферромагнитного вклада из первых принципов в соответствии с методом, представленным в главе 2. Результирующие параметры в сравнении с другими соединениями с подобной квазиодномерной геометрией приведены в таблице 4. Для сравнения были выбраны  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  с сильным ферромагнитным взаимодействием  $J_1 \simeq -19.6 \text{ meV}$  [124] и  $\text{CuGeO}_3$ , где взаимодействие  $J_1$  антиферромагнитное [125]. Главное отличие между этими соединениями заключено в угле  $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$ , который увеличивается с  $93.97^\circ$  для  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  до  $99.24^\circ$  в  $\text{CuGeO}_3$  (Рисунок 3.7). Это приводит к усилению сверхобменного механизма  $4t_{ij}^2/(U - V_{ij})$  через параметр хоппинга  $t_1$ , меняя результирующее значение  $J_1$  с ферромагнитного на антиферромагнитный. Что касается системы  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ , здесь параметр  $t_1$  принимает промежуточное значение. Величина прямого обменного взаимодействия  $J_{ij}^{D(scr)}$  немного понижена, что может быть связано с “перекашиванием” плоскостей плакеток  $\text{CuO}_4$ , приводящее к уменьшению прямого перекрытия функций

Таблица 4 — Параметры магнитной модели (в meV) для  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , и  $\text{CuGeO}_3$  в базисе функций Ванье, использующиеся для описания валентных  $x^2 - y^2$  состояний на уровне Ферми (Рисунок 3.3). Элементы матриц хоппингов  $t_{ij}$  дают непосредственную параметризацию данных состояний. Значения одноузельных  $U$  и межузельных  $V_{ij}$  кулоновских параметров были рассчитаны в рамках приближения случайных фаз с вычетом эффектов самоэкранирования энергетических зон на уровне Ферми (cRPA). Учет экранирования  $J_{ij}^D$  был произведен в методе RPA, что дает полностью экранированную  $J_{ij}^{D(scr)}$  величину, соответствующую нижнему пределу возможных значений прямого обмена. Для сравнения приводятся значения обменных интегралов  $J_{ij}^{\text{VASP}}$ , оценка которых была произведена при помощи метода DFT+ $U$  ( $U_d = 9.5 \text{ eV}$ ,  $J_H = 1 \text{ eV}$ , FLL) в программном комплексе VASP.

	$\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ $U = 2 \text{ eV}$			$\text{Li}_2\text{CuO}_2$ $U = 3.6 \text{ eV}$		$\text{CuGeO}_3$ $U = 4.1 \text{ eV}$	
	$J_1$	$J_2$	$J$	$J_1$	$J_2$	$J_1$	$J_2$
$t_{ij}$	119	86	121	70	81	205	76
$V_{ij}$	500	200	330	1510	680	1480	730
$J_{ij}^{kin} = 4t_{ij}^2/(U - V_{ij})$	37.8	16.4	35.1	9.4	9.0	64.2	6.9
$2J_{ij}^{D(bare)}$	62.4	15.0	35.0	88.6	6.8	72.4	9.0
$2J_{ij}^{D(scr)}$	30.2	2.8	5.6	43.0	2.4	34.4	2.6
$J_{ij}^{\text{VASP}}$	-0.2	5.6	8.5	-11.6	5.5	18.7	3.7

Ванье. Все эти аспекты создают условие для взаимной компенсации двух вкладов в выражении (3.6), приводящее в конечном итоге к  $J_1 \simeq 0$ . С другой стороны, взаимодействие  $J_2$  во всех трех системах обусловлено сверхобменным механизмом, поскольку для дальних соседей вклад прямого обмена намного слабее, чем в  $J_1$ .

### 3.5 Выводы к главе

В данной главе представлены результаты исследований магнитных свойств квазиодномерной системы  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ , в которой реализуется фрустрированная модель  $J_1 - J_2$ , соединенная в трехмерную сеть по аналогии со структурой шпинели. В отличие от предыдущих исследований было показано,

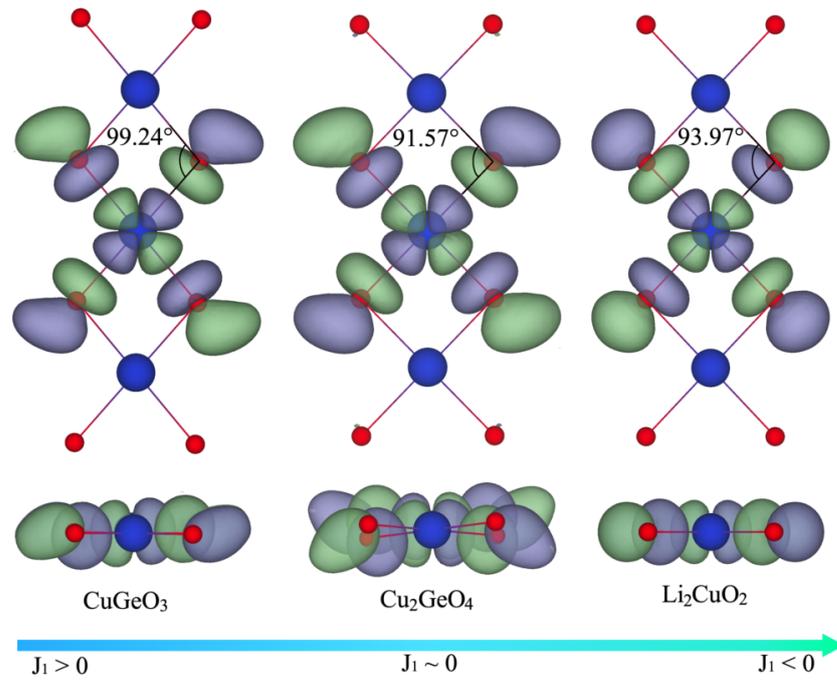


Рисунок 3.7 — Функции Ванье, описывающие валентные  $x^2 - y^2$  состояния в  $\text{CuGeO}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ .

что взаимодействие между ближайшими соседями  $J_1$  должно быть пренебрежимо малым в силу взаимной компенсации антиферромагнитного сверхобменного вклада и прямого обменного взаимодействия, возникающего из-за перекрытия волновых функций валентных состояний. В данном режиме учет слабой симметричной анизотропии магнитных взаимодействий приводит к стабилизации экспериментально наблюдаемого магнитного порядка  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  (UUDD) и объясняет формирование сложной структуры между слоями с волновым вектором  $\mathbf{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ . В то же время слабое антисимметричное взаимодействие Дзялошинского-Мория вызывает небольшие отклонения спинов от коллинеарного упорядочения, что может генерировать локальную электрическую поляризацию в системе.

## Глава 4. Эффекты квантовых флуктуаций в квазидвумерных системах $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$ и $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$

### 4.1 Предпосылки к исследованию

Магнитная фрустрация – это явление, при котором магнитные моменты системы связаны между собой посредством конкурирующих взаимодействий, которые не могут одновременно минимизировать энергию всей системы. Наиболее простой пример реализации подобной ситуации наблюдается в треугольной решетке с антиферромагнитными взаимодействиями (Рисунок 4.1). При условии, что магнитные моменты могут быть ориентированы только по одной оси (модель Изинга или Гейзенберга с анизотропией типа легкая ось), антиферромагнитное взаимодействие не может минимизировать магнитную конфигурацию всех спинов в треугольнике, поэтому каждый спин в системе будет флуктуировать, меняя свою проекцию  $\uparrow \leftrightarrow \downarrow$ . Это пример геометрической магнитной фрустрации.

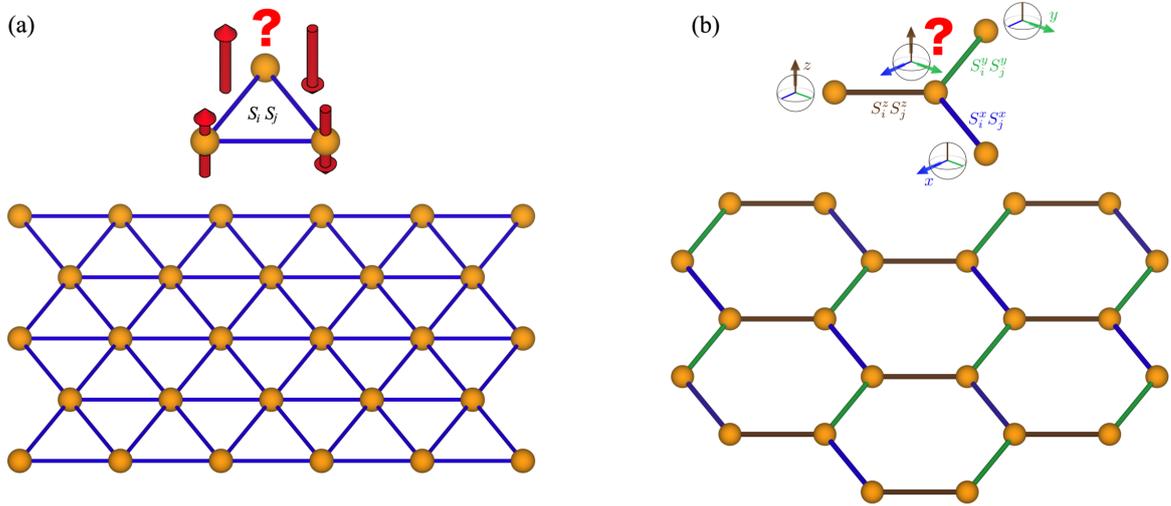


Рисунок 4.1 — (a) Треугольная магнитная решетка, для которой при антиферромагнитном взаимодействии между спинами реализуется геометрическая магнитная фрустрация. (b) Гексагональная магнитная решетка модели Китаева, где наблюдается обменная фрустрация [8; 126].

Другой вид магнитной фрустрации – обменной, наблюдается в модели Китаева, которая определена на гексагональной решетке [8; 126]. В данной модели спины связаны с симметричным анизотропным взаимодействием, ненулевая

компонента которой зависит от геометрии связи. В результате этого каждое такое взаимодействие для достижения минимума энергии будет направлять спины по разным легким осям, приводя к флуктуации всех спинов в системе.

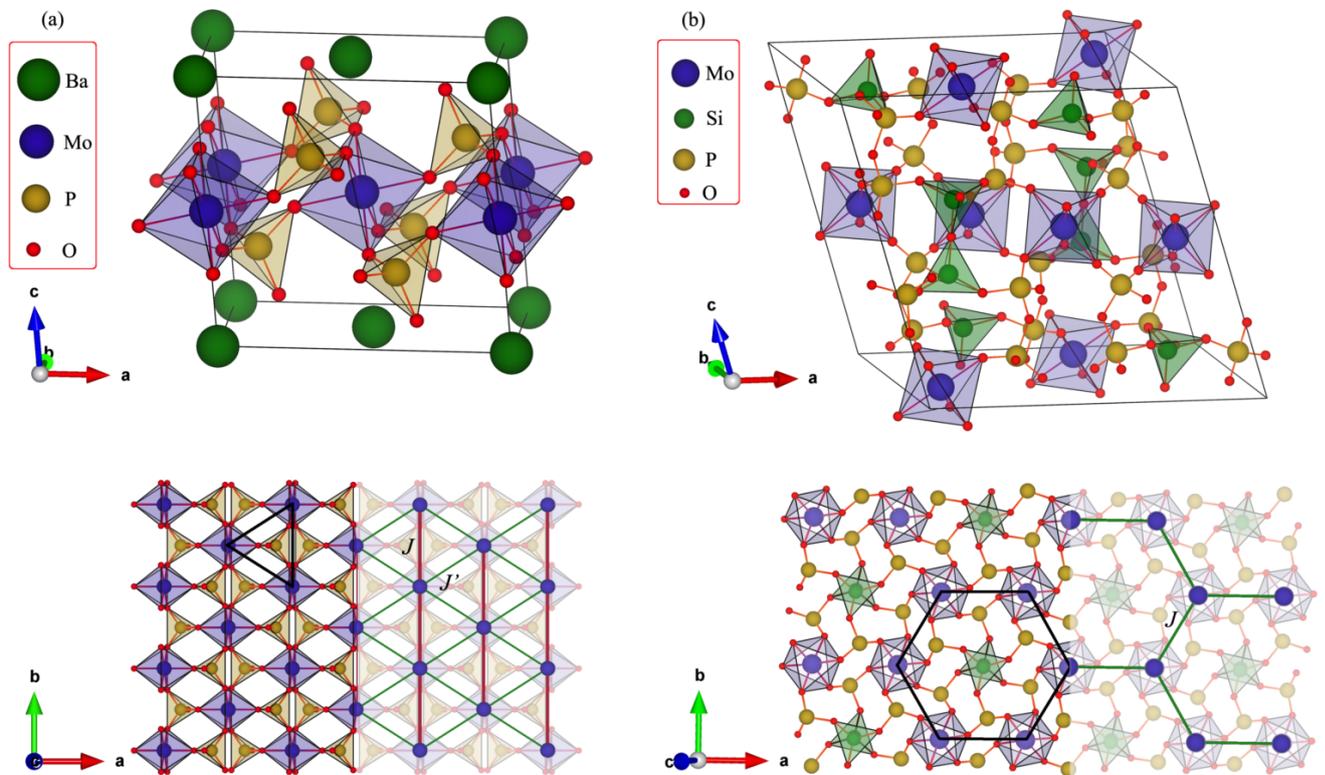


Рисунок 4.2 — Кристаллические структуры (a)  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и (b)  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ , в которых реализуется анизотропная треугольная и гексагональная решетка магнитных ионов молибдена.

С точки зрения физической реализации подобных магнитных решеток, низкоразмерные системы  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  представляют большой интерес. В первом соединении ионы молибдена  $\text{Mo}^{4+}$  ( $S = 1$ ) выстроены в виде треугольной решетки, во втором ионы  $\text{Mo}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ) формируют гексагональную магнитную систему (Рисунок 4.2). Сочетание данных магнитных решеток и характерной для  $4d$  элементов существенной спин-орбитальной связи может приводить к формированию новых магнитонеупорядоченных запутанных [6] и нетривиальных электронных состояний [8], которые не наблюдаются в соединениях  $3d$  металлов. В данной главе приведены результаты комбинации экспериментальных<sup>1</sup> и теоретических исследований данных систем, которые включают в себя построение и соответствующее решение магнитных моделей с учетом спин-орбитальной связи и гибридизации атомных состояний. Апробация

<sup>1</sup>Экспериментальные измерения и интерпретация полученных данных проведены исследователями из университета Аугсбурга (Германия), Института Лауэ-Ланжевена (Франция), и центра нейтронных и мюонных исследований *ISIS* (Великобритания).

разработанной методологии по расчету ковалентного магнитного форм-фактора (Глава 2) позволила описать поведение магнитных моментов в системе и выявила большую роль квантовых флуктуаций в формировании магнитных свойств данных соединений.

## 4.2 Экспериментальные данные

Кристаллическая структура  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  описывается моноклинной группой симметрии  $C2/m$ , в которой квазидвумерные структурные элементы  $[\text{Mo}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$  отделены катионами  $\text{Ba}^{2+}$  в направлении  $\mathbf{c}$ . В плоскости  $ab$  октаэдры  $\text{MoO}_6$ , разделенные в пространстве немагнитными  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , формируют анизотропную треугольную решетку с межатомными расстояниями  $\text{Mo} - \text{Mo}$   $d_J = 4.88 \text{ \AA}$  и  $d_J = 5.28 \text{ \AA}$  [127] (Рисунок 4.2). В свою очередь, система  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  подчиняется моноклинной группе симметрии  $C2/c$ , где октаэдры  $\text{MoO}_6$  образуют гексагональную решетку с расстоянием  $\text{Mo} - \text{Mo}$   $d \sim 4.90 \text{ \AA}$  [128].

Термодинамические измерения (Рисунок 4.3) в обоих случаях показывают формирование дальнего магнитного порядка в системах. Высокотемпературная часть магнитной восприимчивости описывается законом Кюри-Вейсса  $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \Theta)$  с параметрами  $\chi_0 = -4.3 \times 10^{-5}$  и  $3.0 \times 10^{-5}$  (emu/mol),  $C = 0.88$  и  $1.56$  (emu K/mol), и температурой Кюри-Вейсса  $\Theta = -167$  и  $-10.7$  (К) для случая  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ , соответственно. Отрицательные значения  $\Theta$  свидетельствуют о преобладании роли антиферромагнитных взаимодействий при высоких температурах. Кривые удельной теплоемкости демонстрируют пик, что указывает на формирование дальнего магнитного порядка с температурами Нееля  $T_N = 22$  и  $6.8$  К. Расчет параметров магнитной фрустрации  $f = \Theta/T_N$  позволяет сделать вывод о более сильном эффекте фрустрации в  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  ( $f = 7.6$ ) по сравнению с  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  ( $f = 1.6$ ).

Нейтронная диффракция позволила обнаружить несколько магнитных пиков в спектре обоих соединений, которые исчезают при увеличении температуры выше  $T_N$  (Рисунок 4.4). Их аппроксимация методом Ритвельда [129] показывает формирование коллинеарного магнитного упорядочения. Для системы  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  данное упорядочение представляет собой полосный тип (stripe order), в котором магнитные моменты, направленные вдоль оси  $(0.57, 0, 0.82)$ ,

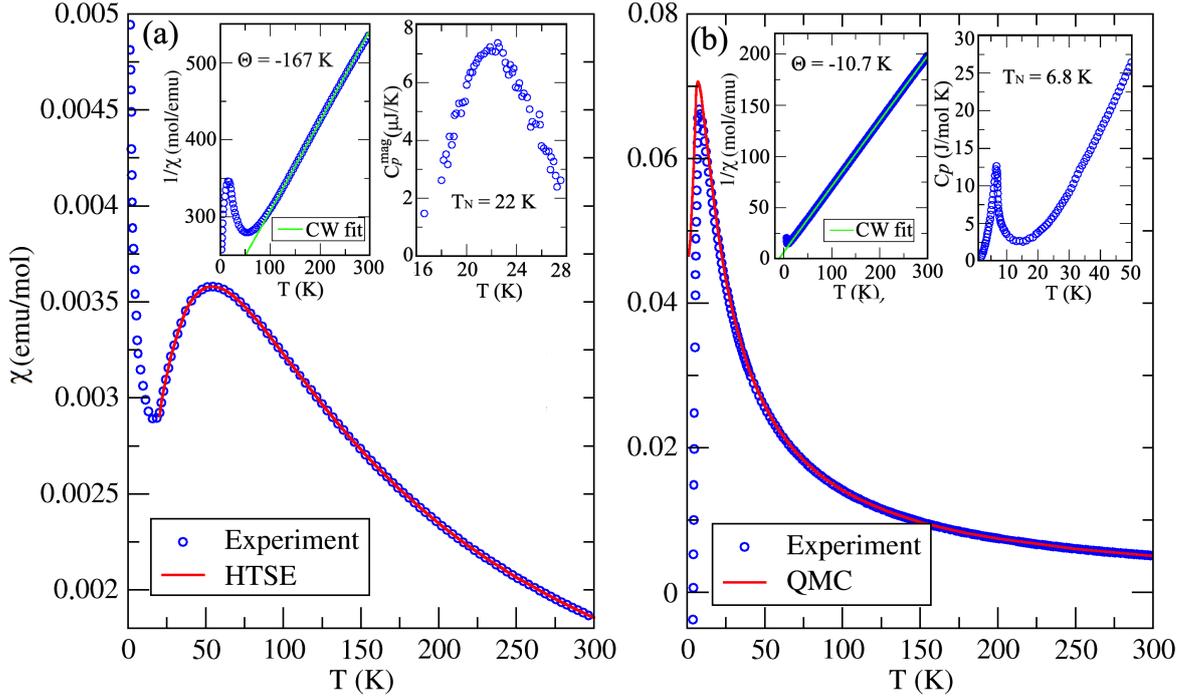


Рисунок 4.3 — Магнитная восприимчивость  $\chi(T)$  систем (a)  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и (b)  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ . В первом случае экспериментальная кривая была описана высокотемпературным разложением (HTSE) модели анизотропной треугольной решетки, для второй было проведено решение построенной магнитной модели квантовым методом Монте Карло (QMC). Вставки показывают аппроксимацию  $1/\chi(T)$  кривой Кюри-Вейсса и экспериментальную зависимость удельной теплоемкости.

ориентированы между собой параллельно вдоль  $[110]$  и антипараллельно по направлениям  $[010]$ ,  $[1\bar{1}0]$  и  $[001]$ , что соответствует волновому вектору  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . В свою очередь, в  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  реализуется антиферромагнитный порядок с волновым вектором  $(0, 0, 0)$ , где моменты ориентированы по  $(0.98, 0.11, -0.15)$ .

Учет делокализации магнитных моментов был произведен с использованием ковалентного магнитного форм-фактора  $F(q)$ , который был рассчитан в базисе функций Ванье (Глава 2). Применение ковалентного форм-фактора позволяет более точно аппроксимировать экспериментальные данные нейтронного рассеяния. Количественная оценка качества аппроксимации характеризуется дисперсией  $R_{\text{mag}}$ , меньшая величина которой соответствует более точному описанию экспериментальных данных. В результате использования ковалентного форм-фактора значение  $R_{\text{mag}}$  снижается с 0.121 до 0.062 для  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$ , с 13.69 до 9.53 для  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ . Это приводит к увеличению наблюдаемого значения упорядоченного магнитного момента ( $1.4 \mu_B$  и  $2.6 \mu_B$ ) по сравнению с ионным форм-фактором ( $1.2 \mu_B$  и  $2.4 \mu_B$ ) в силу того, что в первом случае также учитывается делокализованная часть магнитного момента вне пределах атомных

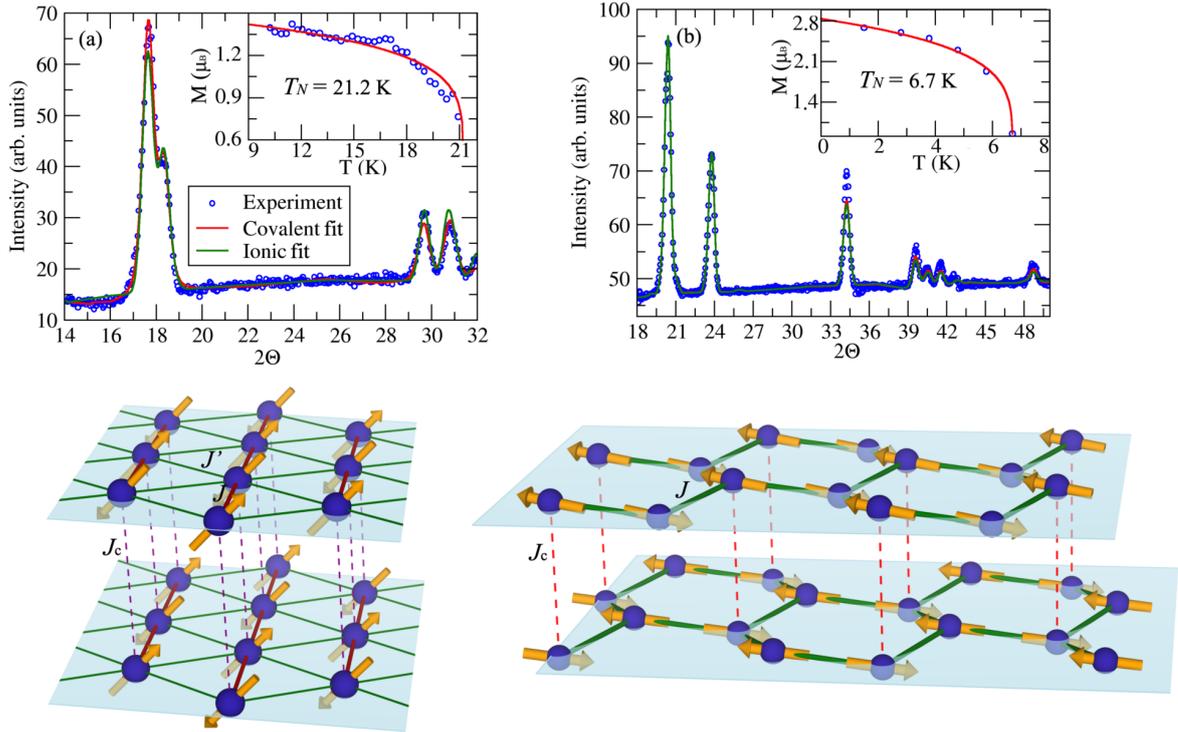


Рисунок 4.4 — Магнитное нейтронное рассеяние для систем (a)  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и (b)  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ , полученное путем вычитания спектров  $I(T < T_N) - I(T > T_N)$ . Красные и зеленые кривые соответствуют аппроксимации экспериментальных данных методом Ритвельда с использованием ковалентных и ионных форм-факторов, соответственно. Данные аппроксимации дают волновые вектора упорядочения  $(1/2, 1/2, 1/2)$  и  $(0, 0, 0)$ , где направления магнитных моментов с основными магнитными взаимодействиями изображены на нижней панели. Вставки соответствуют температурной зависимости упорядоченного магнитного момента и ее описанию эмпирической формулой  $\mu = \mu_0(1 - T/T_N)^\beta$ .

состояний ионов молибдена. Однако полученные значения ниже, что ожидалось бы для  $S = 1$  ( $2 \mu_B$ ) и  $S = 3/2$  ( $3 \mu_B$ ) спиновых систем. Зависимости величин упорядоченного магнитного момента от температуры были описаны эмпирической формулой  $\mu(T) = \mu_0(1 - T/T_N)^\beta$ , что позволяет оценить температуры Нееля  $T_N$  21.2 К и 6.7 К. Полученные оценки отлично согласуются с результатами термодинамических измерений.

В спектре неупругого нейтронного рассеяния системы  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  было обнаружено магнитное возбуждение, соответствующее энергетической щели  $\Delta E = 18$  meV, которое исчезает с увеличением температуры (Рисунок 4.5). Присутствие достаточно большой щели и коллинеарного магнитного порядка говорит о наличии сильной легкоосевой анизотропии в системе, которая реализуется благодаря тому, что ионы молибдена обладают спиновым моментом  $S = 1$ . Для описания данного магнитного возбуждения используется линейная спин-волновая теория (LSWT), которая реализована в программном комплексе

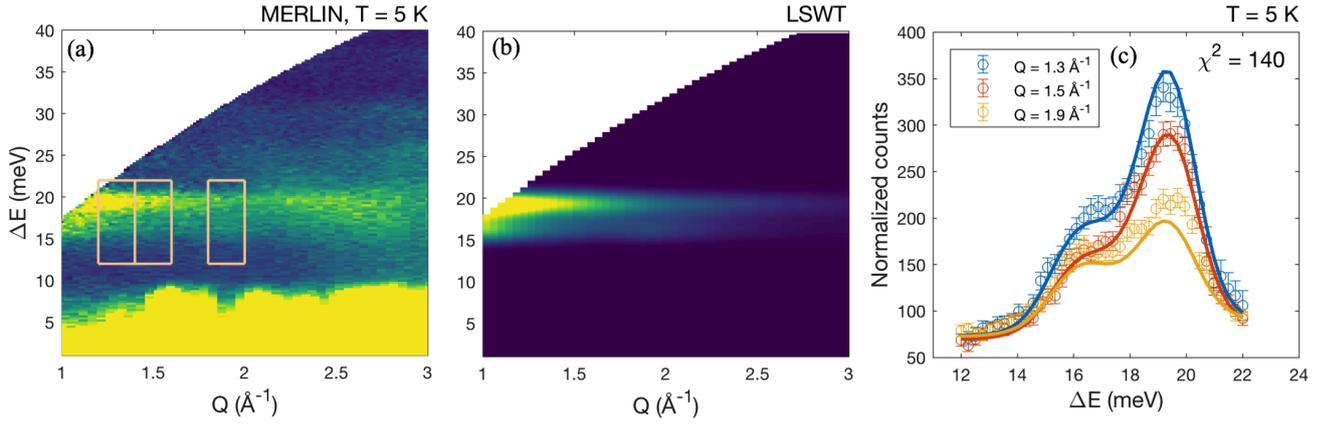


Рисунок 4.5 — (a) Экспериментальный спектр неупругого нейтронного рассеяния для  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и ее описание (b)-(c) в рамках линейной спин-волновой теории (LSWT).

**SpinW** [91]. Использование линейной спин-волновой теории позволяет описать экспериментальную дисперсию  $S(\mathbf{q}, \hbar\omega)$ , что дает возможность напрямую оценить значения магнитных взаимодействий в системе (Таблица 7).

### 4.3 Построение магнитных моделей

В свою очередь, магнитные взаимодействия были рассчитаны в рамках функционала электронной плотности (DFT), используя приближение обобщенной градиентной поправки (GGA) обменно-корреляционного функционала в программных пакетах *VASP* [46] и *Quantum Espresso* (QE) [45].

Расчеты электронной структуры выявили хорошо отделенные состояния на уровне Ферми. Данные электронные состояния соответствуют  $4d$  состояниям ионов молибдена с  $t_{2g}$  симметрией, гибридованных с  $2p$  состояниями кислорода, в то время как состояния молибдена с  $e_g$  симметрией находятся выше по энергии на  $\sim 3$  eV в обеих системах (Рисунок 4.6). Полученная картина типична для сильнокоррелированных систем, демонстрирующих металлический характер в локальном приближении обменно-корреляционного функционала.

Параметризация состояний на уровне Ферми в базисе максимально локализованных функций Ванье<sup>2</sup> выявила следующее распределение энергий  $t_{2g}$  орбиталей для  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$ :  $\varepsilon_{xy}$  (17 meV) <  $\varepsilon_{xz}$  (116 meV)  $\simeq$   $\varepsilon_{yz}$  (110 meV). Это

<sup>2</sup>Для построения функций Ванье была выбрана локальная система координат  $x y z$ , оси которой направлены вдоль связей Mo – O октаэдра  $\text{MoO}_6$ .

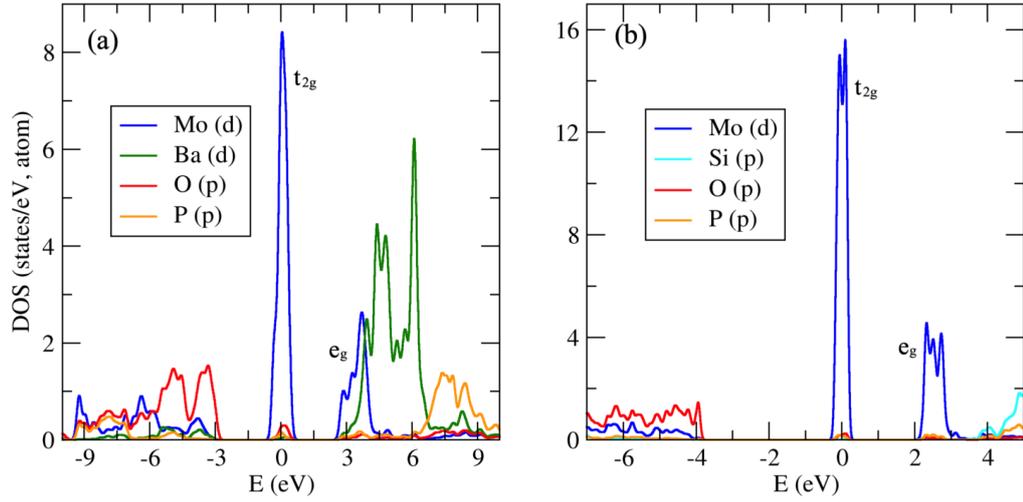


Рисунок 4.6 — Парциальные плотности электронных состояний (a)  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и (b)  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ , рассчитанные в рамках приближения обобщенной градиентной поправки (GGA).

соответствует расщеплению кристаллическим полем немного искаженного октаэдра  $\text{MoO}_6$ , имеющего две короткие  $1.95 \text{ \AA}$  и четыре длинные  $2.02 \text{ \AA}$  Mo – O связи. За счет этого один валентный электрон занимает  $xy$  состояние, второй может находиться на одном из двух оставшихся  $xz$  и  $yz$  состояний. Анализ заселенностей с учетом кулоновских корреляций в приближении среднего поля и спин-орбитальной связи (DFT+ $U$ +SO) говорит о том, что второй электрон занимает суперпозицию данных состояний  $|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|xz\rangle + |yz\rangle)$ . Система  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  имеет три валентных электрона ( $S = 3/2$ ), которые заполняют все  $t_{2g}$  состояния молибдена.

Построенные функции Ванье  $W(\mathbf{r})$  были использованы для расчета ковалентных магнитных форм-факторов  $F(\mathbf{q})$ , учитывающих гибридизацию  $4d$  состояний молибдена с  $2p$  состояниями кислорода. Полученные трехмерные  $F(\mathbf{q})$  отражают распределение плотности намагниченности в обратном пространстве (Рисунок 4.7), что заметно отличается от сферической формы ионных форм-факторов. Усредненные по углам величины  $F(q) = \int F(q, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$  демонстрируют более быстрый спад с увеличением  $q$  по сравнению с ионными форм-факторами  $\text{Mo}^{4+}$  [130] и  $\text{Mo}^{3+}$  [131]. Соответствующие кривые были параметризованы в стандартной форме [92] и использовались при описании экспериментальных спектров нейтронного рассеяния (Рисунки 4.4 и 4.5).

Пространственная анизотропия треугольной решетки  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  [Рисунок 4.2(a)] также отражается в существовании ненулевых интегралов перескока между валентными состояниями. В частности, хоппинг между ионами молибдена вдоль связи  $J$  имеет следующие компоненты  $t_{xy,xy} = -153.7 \text{ meV}$  и  $t_{\varphi,\varphi} = 35.4$

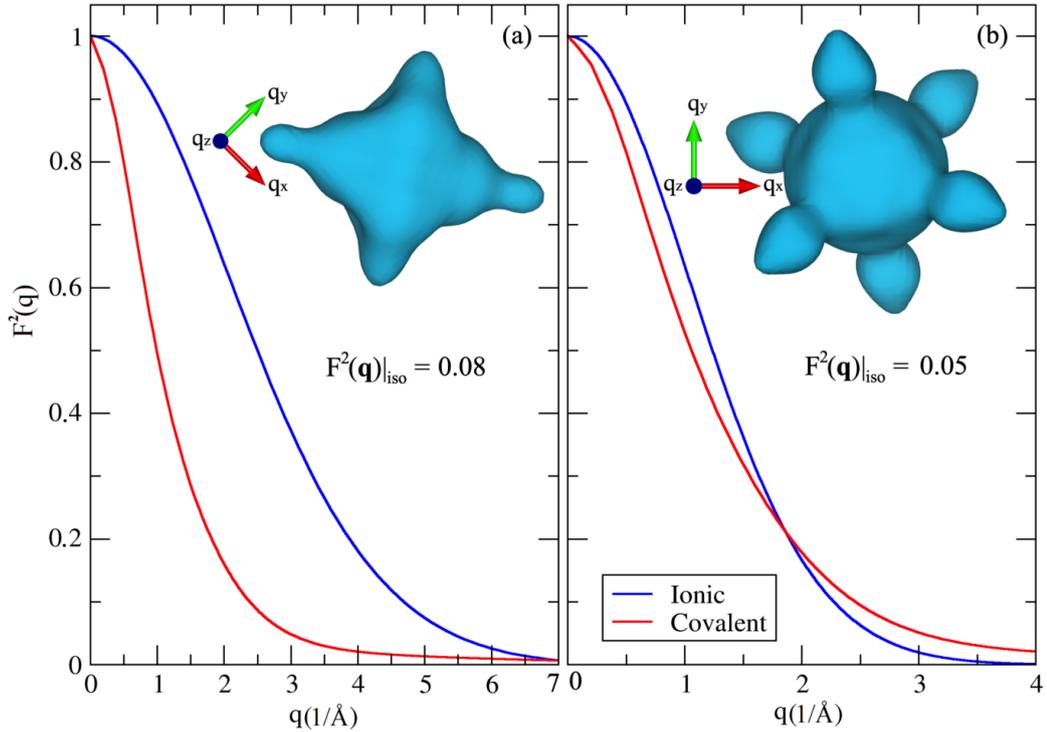


Рисунок 4.7 — Квадрат магнитного форм-фактора для систем (a)  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и (b)  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ , и их угловое усреднение в сравнении с ионными форм-факторами  $\text{Mo}^{4+}$  [130] и  $\text{Mo}^{3+}$  [131].

meV ( $|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|xz\rangle + |yz\rangle]$ ), вдоль связи  $J'$  они равны 0.7 и 51.9 meV, соответственно. Интегралы перескока для других связей пренебрежимо малы, поэтому магнитная модель может быть ограничена рассмотрением взаимодействий  $J$  и  $J'$ , формирующих анизотропную треугольную решетку. Магнитный порядок между слоями возникает из-за взаимодействия  $J_c$ , которое должно быть антиферромагнитным согласно волновому вектору упорядочения, определенного в эксперименте нейтронного рассеяния (Рисунок 4.4).

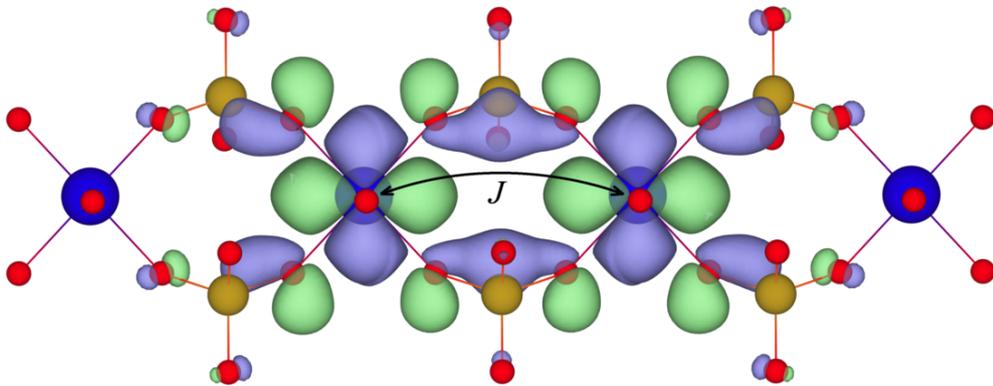


Рисунок 4.8 — Функции Ванье  $xy$  симметрии, центрированные на двух ближайших ионах  $\text{Mo}^{4+}$  соединения  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  [Рисунок 4.2(a)]. Разные цвета обозначают разные фазы соответствующих функций.

Необходимые для DFT+ $U$  метода параметры одноузельного кулоновского отталкивания  $U_d$  и хундовского взаимодействия  $J_H$  были вычислены в рамках процедуры линейного отклика [58]. В частности, данный подход дает оценку разности  $U_d - J_H$  от 2.0 до 2.5 eV. Однако, необходимо отметить, что в отличие от  $3d$  систем, параметр Хунда  $J_H$  в данном соединении играет существенную роль. Было установлено, что изменение значения данного параметра от 0.6 до 0.8 eV меняет характер анизотропии в рассматриваемой системе, о котором речь пойдет ниже. Поэтому в дальнейшем используются значения  $U_d = 3.0$  eV и  $J_H = 0.6$  eV.

Таблица 5 — Межатомные расстояния  $d_{\text{Mo-Mo}}$  (в Å) и параметры изотропных обменных взаимодействий (в meV) магнитной модели [Рисунок 4.4(a)] системы  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$ . Соответствующие значения обменных взаимодействий были рассчитаны через теорему локальных сил для разных наборов состояний ( $J_{\text{I-III}}^G$ ) и путем использования полных энергий коллинеарных спиновых конфигураций ( $J^E$ ).

	$d_{\text{Mo-Mo}}$	$J_{\text{I}}^G$	$J_{\text{II}}^G$	$J_{\text{III}}^G$	$J^E$
$J'$	4.880	0.4	0.3	0.2	0.4
$J$	5.275	7.7	5.1	4.7	4.6
$J_c$	7.816	0.2	0.0	0.0	0.2

Значения изотропных обменных взаимодействий были рассчитаны через полные энергии различных спиновых конфигураций в методе DFT+ $U$  [81]. Как и следовало ожидать исходя из анализа хоппингов, взаимодействие  $J = 4.6$  meV является наибольшим и на порядок превышает другое плоскостное  $J' = 0.4$  meV и межслоевое взаимодействие  $J_c = 0.2$  meV. Чтобы исследовать эту значительную разницу между  $J$  и  $J'$ , соответствующие параметры дополнительно были вычислены через теорему локальных сил [82], где одночастичные функции Грина в базисе функций Ванье были построены для следующих наборов состояний из полного электронного спектра DFT+ $U$ : (I)  $\text{Mo}(t_{2g})$ , (II)  $\text{Mo}(t_{2g}) + \text{O}(p)$ , и (III)  $\text{Mo}(t_{2g} + e_g) + \text{O}(p)$ . Результирующие значения приведены в таблице 5. В то время как модель I дает переоценку значения  $J$ , комбинация состояний  $\text{Mo}(t_{2g}) + \text{O}(p)$  уже достаточна для воспроизведения микроскопического сценария. Орбитальный анализ показывает, что наибольший вклад в взаимодействие  $J$  вносят  $xy$  орбитали ( $\sim 94$  %). Это происходит из-за того, что они лежат на одной плоскости вдоль оси  $\mathbf{b}$  и перекрываются на атомах кислорода тетраэдра  $\text{PO}_4$ , усиливая таким образом механизм сверхобмена (Рисунок 4.8).

Напротив, взаимодействие  $J'$  образуется посредством орбиталей  $\phi$ , которые намного слабее перекрыты из-за геометрических особенностей системы. Этим и объясняется разница обменных интегралов в треугольной решетке, что делает модель квазиодномерной. Фактически анизотропная треугольная решетка может быть рассмотрена как модель слабовзаимодействующих цепочек спинов  $S = 1$  с антиферромагнитным взаимодействием  $J$ .

В свою очередь, для системы  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  магнитная модель в плоскости может быть ограничена рассмотрением ближайших связей  $J$ , образующих гексагональную решетку [Рисунок 4.4(b)]. Это подтверждается анализом хоппингов  $t_{2g}$  состояний молибдена. Данные решетки связаны между собой посредством межслоевого взаимодействия  $J_c$ , которое соединяет ближайшие ионы молибдена вне плоскости гексагональных решеток. Значение параметра хундовского взаимодействия  $J_H$  в DFT+ $U$  расчетах был выбран равным 0.6 eV, параметр  $U_d$  варьировался в диапазоне от 4 до 5 eV. Рассчитанные значения изотропных обменных взаимодействий в рамках полных энергий разных спиновых конфигураций и соответствующая оценка температуры Кюри-Вейсса  $\Theta = -\frac{S(S+1)}{3k_B}(3J + J_c)$  (Таблица 6) говорят о том, что наиболее хорошее согласие с экспериментальным значением  $\Theta \sim -10.70$  К достигается при использовании  $U_d = 4.5$  eV. При этом значения изотропных магнитных взаимодействий равны  $J = 0.22$  meV и  $J_c = 0.07$  meV.

Таблица 6 — Изотропные обменные взаимодействия и температура Кюри-Вейсса  $\Theta$  для соединения  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ , рассчитанные при разных значениях одноузельного кулоновского отталкивания  $U_d$  метода DFT+ $U$ . Параметр хундовского взаимодействия был фиксирован  $J_H = 0.6$  eV.

	$U_d = 4$ eV	$U_d = 4.5$ eV	$U_d = 5$ eV
$J$ (meV)	0.24	0.22	0.18
$J_c$ (meV)	0.08	0.07	0.06
$\Theta$ (K)	-11.60	-10.55	-8.70

#### 4.4 Роль магнитной анизотропии и эффекты квантовых флуктуаций

На первый взгляд, слабые межцепочечные взаимодействия в системе  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  могут приводить к формированию дальнего магнитного порядка ниже  $T_N/[JS(S+1)] \sim 0.2$ . Согласно [132], данное значение  $T_N$  соответствует случаю  $\tilde{J}/J \sim 0.1$ , где  $\tilde{J}$  представляет собой эффективное взаимодействие между цепочками в квазиодномерном пределе. Отсюда можно найти его значение  $\tilde{J} \sim 0.46 \text{ meV}$ , что находится в разумном согласии с величинами  $J'$  и  $J_c$ . Поэтому можно сделать вывод, что первопринципные методы дают разумную оценку межцепочечных обменных взаимодействий, стабилизирующих магнитный порядок ниже  $T_N \sim 21 \text{ K}$ . Но следует отметить, что конечная модель в силу  $J \gg J'$  треугольной решетки фактически представляет собой модель цепочек спинов  $S = 1$  с антиферромагнитным взаимодействием, для которой основным состоянием является магнитонеупорядоченная фаза Халдейна [133]. Численные оценки показывают, что для закрытия щели в спектре магнитных возбуждений с последующим формированием дальнего магнитного порядка необходимо условие  $J'/J \geq 0.3 \div 0.4$  [134; 135], что согласно проведенным расчетам не выполняется для  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$ .

С другой стороны, упорядочение может стабилизироваться за счет магнитной анизотропии [136]. Для ее оценки были проведены первопринципные расчеты с учетом спин-орбитальной связи в рамках DFT+ $U$ +SO. Соответствующие компоненты межузельного тензора  $J^{\mu\nu}$ , включающее в себя изотропное  $J$  и симметричное анизотропное взаимодействие  $\Gamma^{\mu\nu}$ , приведены в таблице 7. Для этого были использованы полные энергии коллинеарных и неколлинеарных спиновых конфигураций [81]. Полученный тензор соответствует симметрии системы, поскольку ось вращения второго порядка вдоль  $\mathbf{b}$  обнуляет недиагональные компоненты  $xz$  и  $zx$ . Взаимодействие Дзялошинского-Мория (DM) не реализуется, поскольку инверсионная симметрия не нарушена.

Дополнительно, была рассчитана энергетическая карта анизотропии системы путем вращения магнитных моментов всех ионов молибдена в элементарной ячейке. Для этого было выбрано конечное количество конфигураций на поверхности сферы, для которых проведены первопринципные расчеты с фиксированным направлением магнитных моментов. Интерполяция полученных

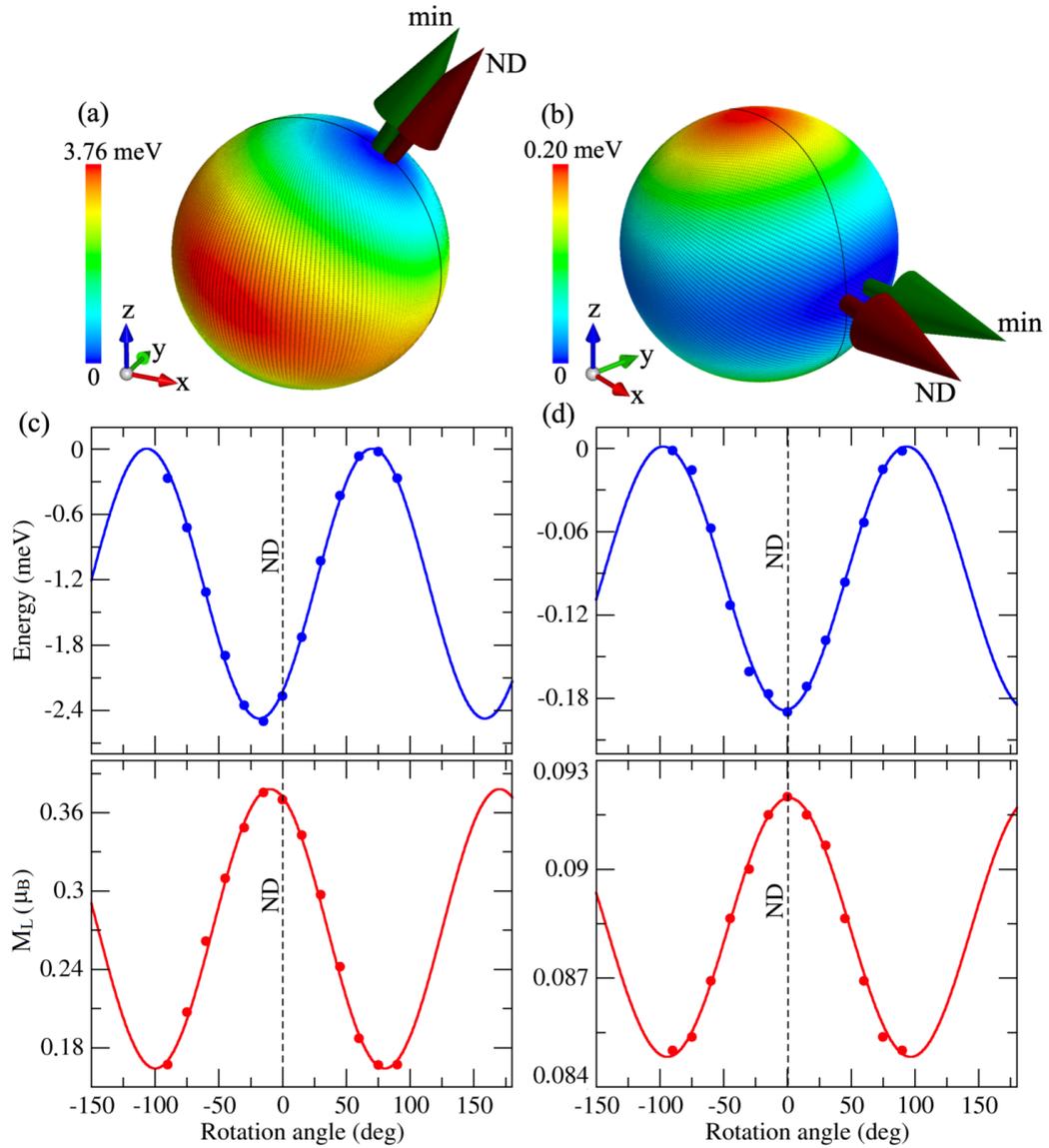


Рисунок 4.9 — Энергия анизотропии в зависимости от вращения магнитных моментов всех ионов молибдена в элементарной ячейке (приведенная на один ион молибдена с учетом его квадрата спина  $S^2$ ) для систем (a) BaMoP<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и (b) SiMoP<sub>3</sub>O<sub>11</sub>. Стрелки указывают положение минимума энергии (min) и направление магнитного момента из нейтронной диффракции (ND). Кривые (c) и (d) соответствуют энергии анизотропии и значению орбитального момента при вращении магнитного момента одного иона в плоскостях, изображенных на (a) и (b), все оставшиеся магнитные моменты были фиксированы ортогонально к данным плоскостям с целью исключения вклада межузельной анизотропии. Результат показывает, что в BaMoP<sub>2</sub>O<sub>8</sub> присутствуют оба типа анизотропии, для SiMoP<sub>3</sub>O<sub>11</sub> значимым является только одноузельная анизотропия.

значений полных энергий по сфере приведена на рисунке 4.9(a). Направление минимума энергии анизотропии прекрасно согласуется с результатом нейтронной диффракции, который определяет легкую ось вдоль (0.57, 0, 0.82). Максимум анизотропной энергии достигается при повороте магнитных момен-

тов на  $90^\circ$  от данного направления в соответствии с ее легкоосевым характером. При этом энергия системы возрастает на  $3.76 \text{ meV}$  (приведенная на один ион молибдена с учетом его квадрата спина  $S^2$ ). Данная энергия включает в себя и одноузельный, и межузельный вклад в анизотропию. Чтобы разделить эти вклады и проанализировать их по отдельности, были проведены дополнительные расчеты с вращением магнитного момента одного иона в плоскости, проходящий через максимум и минимум анизотропии. Все оставшиеся магнитные моменты были фиксированы ортогонально к данной плоскости с целью исключения вклада межузельной анизотропии. В результате значение одноузельной анизотропии  $D$  равно  $-2.5 \text{ meV}$ . Магнитная модель имеет следующий вид [Рисунок 4.4(a)]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\langle i>j \parallel \mathbf{b}} \hat{\mathbf{S}}_i J^{\mu\nu} \hat{\mathbf{S}}_j + J' \sum_{\langle i>j \perp \mathbf{b}} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j + J_c \sum_{\langle i>j \parallel \mathbf{c}} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j + D \sum_i (\hat{\mathbf{S}}_i^z)^2. \quad (4.1)$$

В положении минимума анизотропной энергии достигается наибольшее значение орбитального момента  $M_L = 0.37 \mu_B$ , который направлен противоположно спиновому  $M_S = 2 \mu_B$  согласно правилу Хунда. Полученная картина одноузельной анизотропии согласуется с традиционной теорией магнитокристаллической анизотропии (модель Бруно [137]), согласно которой орбитальный момент максимизируется, когда намагниченность направлена вдоль легкой оси. Однако было показано, что это правило работает только для малых значений  $J_H$ . При увеличении  $J_H$  до  $0.7 \text{ eV}$  расчеты показывают изменение характера анизотропии с легкой оси на несоответствующую экспериментальной ситуации легкую плоскость. При этом поведение орбитального момента не меняется, максимум  $M_L$  всегда соответствует экспериментальному направлению легкой оси. Данный результат был подтвержден независимыми расчетами на полнопотенциальном программном комплексе ELK [48], где переход происходит немного при другом значении  $J_H = 0.9 \text{ eV}$ , что связано с различным типом используемого базиса и выделения подпространства локализованных состояний в DFT+ $U$ .

Корреляция между легкой осью и орбитальным моментом, которая лежит в основе модели Бруно, основывается на рассмотрении спин-орбитальной связи в рамках теории возмущения, когда переходы с изменением проекции спина не учитываются, а электроны в основном спиновом канале (spin-majority) не вносят вклад в орбитальный момент [138]. Возможно, с увеличением  $J_H$  такие процессы становятся все более важными, и теория возмущения перестает работать. Однако, основываясь на предыдущих расчетах [139; 140], можно сделать

вывод, что для  $4d$  элементов использование  $J_H = 0.4 \div 0.6$  eV является допустимым в первопринципных исследованиях.

Таблица 7 — Параметры магнитной модели (в meV) (4.1) системы  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$ , полученные из первопринципных расчетов (DFT+ $U$ + SO), экспериментальной оценки линейной спин-волновой теории (LSWT) спектра неупругого нейтронного рассеяния (Рисунок 4.5) и высокотемпературного разложения (HTSE) кривой магнитной восприимчивости [Рисунок 4.3(a)]. Обозначения связей представлены на рисунке 4.4. Ось  $z$  соответствует направлению легкой оси (0.57, 0, 0.82).

	$J^{\mu\nu}$	$D$	$J'$
LSWT (Рисунок 4.5)	$\begin{pmatrix} 3.3(1) & 0 & -0.2(1) \\ 0 & 3.34(6) & 0 \\ -0.2(1) & 0 & 4.1(1) \end{pmatrix}$	-6.01(8)	0.33
DFT+ $U$ + SO	$\begin{pmatrix} 3.00 & 0 & -0.60 \\ 0 & 5.98 & 0 \\ -0.60 & 0 & 4.95 \end{pmatrix}$	-2.50	0.40
HTSE [Рисунок 4.3(a)]	3.91	-	0.28

Рассчитанные параметры магнитной модели (4.1) находятся в разумном согласии с оценками и линейной спин-волновой теории (LSWT), использованной для описания экспериментальной магнотонной дисперсии в спектре неупругого нейтронного рассеяния (Рисунок 4.5), и высокотемпературного разложения (HTSE) экспериментальной кривой магнитной восприимчивости [Рисунок 4.3(a)]. Как теоретические, так и экспериментальные данные указывают на сильную одноузельную и более слабую межузельную анизотропию в  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$ , которые стабилизируют магнитный порядок с волновым вектором  $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$ . Разница между полным моментом  $M_J = M_S - M_L = 1.63 \mu_B$  в первопринципных расчетах и экспериментальной оценкой нейтронного рассеяния  $1.4 \mu_B$  с учетом гибридизации атомных состояний связана с наличием квантовых флуктуаций в реальной системе, что характерно для низкоразмерной и фрустрированной решетки  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$ .

Аналогичные исследования магнитной анизотропии для системы  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  приведены на рисунке 4.9(b). На первый взгляд, полученная зависимость демонстрирует анизотропию легкоплоскостного характера, где энергия меняется на величину 0.20 meV только при повороте магнитных моментов

с плоскости  $xy$  на ось  $z$ . Однако, более детальный анализ показал, что система испытывает небольшое изменение энергии ( $\sim 0.09$  К) при повороте спинов в самой плоскости  $xy$ . Это связано с тем, что связи Мо – Мо в гексагональной решетке немного отличаются по длине (4.899 Å и 4.897 Å). В результате этого стабилизируется магнитная конфигурация, магнитные моменты которой ориентированы вдоль оси (0.98, 0.11, -0.15). Данная ось совпадает с направлением более длинной связи Мо – Мо гексагональной решетки, что соответствует минимуму анизотропной энергии. Дополнительные расчеты с вращением магнитного момента одного иона по аналогии с  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  дают значение одноузельной анизотропии  $D \sim 0.20$  meV. Сравнивая величины энергий полной и одноузельной анизотропии приходим к выводу, что вклад межузельной анизотропии пренебрежимо мал. В результате, магнитная модель системы  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  приобретает следующий вид [Рисунок 4.4(b)]:

$$\hat{\mathcal{H}} = J \sum_{i>j}^{nn} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j + J_c \sum_{i>j}^{nnn} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j + D \sum_i (\hat{S}_i^z)^2, \quad (4.2)$$

где соответствующие параметры равны  $J = 0.22$  meV,  $J_c = 0.07$  meV и  $D = 0.20$  meV. В принципе, данная модель может быть решена квантовым методом Монте Карло (QMC) с целью анализа термодинамических данных. Однако, экспериментальные измерения проведены для поликристалла  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ , поэтому результирующие кривые содержат усредненные в пространстве данные. Наиболее простым способом учета данного пространственного усреднения в моделировании будет исключение анизотропного члена из рассмотрения.

Решение изотропной модели (4.2) для конечного кластера размером  $L \times L \times L/2$  хорошо воспроизводит экспериментальные кривые магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  [Рисунок 4.3(b)] и намагниченности  $M(B)$  (Рисунок 4.10). Температура Нееля была оценена как точка пересечения кривых кумулянта Биндера  $B_c(T) = \langle m_s^4 \rangle / \langle m_s^2 \rangle^2$ , где  $m_s$  – магнитный момент подрешетки из QMC. Универсальные свойства масштабирования говорят о том, что  $B_c(T_N)$  не зависит от размера кластера  $L$  [141]. Это приводит к значению температуры Нееля  $T_N \sim 5.5$  К, которое находится в разумном согласии с экспериментальной оценкой 6.7 К.

Величина упорядоченного магнитного момента является одной из наиболее важных характеристик низкоразмерных и фрустрированных систем, которая отражает степень квантовых флуктуаций [142; 143]. К примеру, в

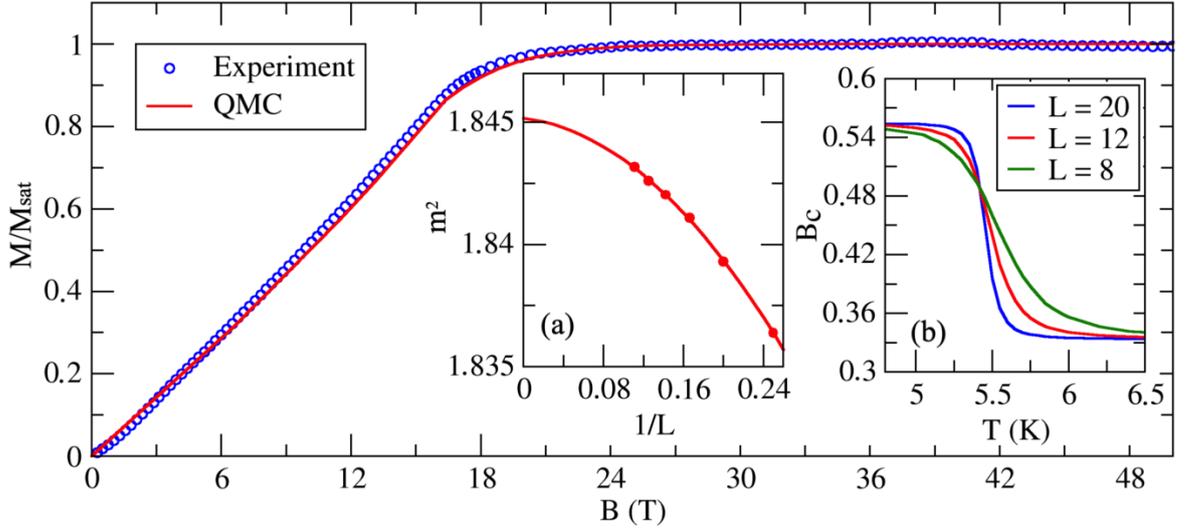


Рисунок 4.10 — Зависимость намагниченности системы  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  от магнитного поля, измеренная при температуре 1.4 К, и результат ее моделирования квантовым методом Монте Карло (QMC). Вставка (а) демонстрирует зависимость магнитного момента упорядочения от размера решетки  $L \times L \times L/2$  и ее экстраполяцию в термодинамический предел  $L \rightarrow \infty$ , вставка (б) показывает кумулянт Биндера  $B_c(T)$  для разных размеров решетки  $L$ , что определяет значение температуры Нееля  $T_N \sim 5.5$  К.

случае антиферромагнитной квадратной решетки спинов  $S = 1/2$  величина магнитного момента равна  $0.6 \mu_B$  [144], что свидетельствует о значительном подавлении магнитного момента квантовыми флуктуациями в низкоразмерной спиновой системе. Для  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  полный магнитный момент из DFT+ $U$ +SO  $M_J = M_S - M_L = 3 - 0.1 = 2.90 \mu_B$  немного отличается от экспериментальной оценки  $2.6 \mu_B$ , что может быть также связано с проявлением квантовых флуктуаций.

Значение упорядоченного магнитного момента было вычислено как  $m = \lim_{L \rightarrow \infty} \sqrt{3C_{L/2}}$ , где  $C_{L/2}$  — спин-спиновая корреляционная функция между самыми отдаленными узлами конечной решетки в QMC. Термодинамический предел  $L \rightarrow \infty$  может быть достигнут через поправку к конечной размерности по формуле [145]:

$$m^2(L) = 3C_{L/2} = m^2 + \frac{n_1}{L} + \frac{n_2}{L^2} + \frac{n_3}{L^3}, \quad (4.3)$$

где  $n_1, n_2$  и  $n_3$  представляют собой константы. Температура в данных расчетах менялась как  $T = J/4L$  для уменьшения статистических ошибок. Результат показывает 10 % подавление упорядоченного момента с  $3/2$  до 1.36 за счет квантовых флуктуаций, вызванных низкоразмерностью решетки [Рисунок 4.10(а)]. Соответственно, первопринципная оценка полного момента  $2.90 \mu_B$  с учетом

квантовых поправок дает результирующую величину  $2.60 \mu_B$ , которая отлично согласуется с экспериментальной оценкой нейтронного рассеяния  $2.6 \mu_B$  с учетом гибридизации атомных состояний.

#### 4.5 Выводы к главе

В данной главе приведены результаты исследований магнитных свойств квазидвумерных систем  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ , в которых реализуется треугольное и гексагональное расположение магнитных ионов молибдена. Из-за геометрических особенностей, фактическая магнитная модель  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  принимает вид слабовзаимодействующих цепочек спинов  $S = 1$  с антиферромагнитным взаимодействием, основное состояние которых соответствует магнитнонеупорядоченной фазе Халдейна. Однако, реализация достаточно сильной одноузельной и межузельной магнитной анизотропии в системе не дает формироваться спин-щелевому состоянию, приводя к стабилизации экспериментально наблюдаемого коллинеарного магнитного упорядочения с волновым вектором  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Рассчитанные параметры магнитной модели хорошо согласуются с оценками линейной спин-волновой теории, используемой для описания спектров неупругого нейтронного рассеяния и высокотемпературного разложения кривой магнитной восприимчивости термодинамических измерений.

С другой стороны, наблюдаемое магнитное упорядочение в  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  с гексагональной решеткой спинов  $S = 3/2$  полностью объясняется действием только одноузельной анизотропии, межузельная анизотропия пренебрежимо мала. Решение данной модели в рамках квантового метода Монте Карло хорошо воспроизводит экспериментальные термодинамические кривые. Подавление упорядоченного магнитного момента в системах связано с совокупным эффектом квантовых флуктуаций и спин-орбитальной связи. Использование ковалентного форм-фактора в базисе функций Ванье позволило корректно учесть эффекты гибридизации атомных состояний, что приводит к лучшему согласию для магнитных моментов, оцененных в экспериментах по нейтронному рассеянию и рассчитанных первопринципными методами.

## Глава 5. Скирмионное состояние в поверхностных наноструктурах на основе кремния

### 5.1 Предпосылки к исследованию

Магнитные скирмионы представляют собой вихревые структуры спинов, которые возникают в основном в системах с нарушенной инверсионной симметрией, где реализуется взаимодействие Дзялошинского-Мория (DM) [146]. Характерной особенностью магнитных скирмионов является их устойчивость к дефектам, к возмущениям в системе, и отделенность по энергии от других магнитных состояний. Для их характеристики вводится скирмионное число или топологический заряд, который на уровне микромагнитной модели записывается следующим образом:

$$\chi_Q = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{m}(\mathbf{r}) \cdot \left[ \frac{\partial \mathbf{m}(\mathbf{r})}{\partial x} \times \frac{\partial \mathbf{m}(\mathbf{r})}{\partial y} \right] dx dy = \pm 1, \quad (5.1)$$

где  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  вектор плотности намагниченности. За счет таких свойств скирмионы ведут себя подобно квазичастицам, которые можно перемещать в образце, создавать и разрушать [147]. Поэтому их практическое применение может существенно изменить современную электронику, открывая перспективы для сверхбыстрых манипуляций с магнитными системами, создания элементной базы нового поколения – скирмионных транзисторов, спиновых устройств памяти [9; 10], в которых благодаря использованию спиновых степеней свободы существенно снижается энергопотребление и увеличивается быстродействие.

Недавно было показано [30], что под воздействием внешнего магнитного поля скирмионы могут быть стабилизированы в треугольной решетке, где каждый ближайший узел связан с антиферромагнитным взаимодействием  $J$  и направленным вдоль связи взаимодействием Дзялошинского-Мория  $\mathbf{D}$  (Рисунок 5.1). Поэтому нахождение реальной системы, где возможна реализация подобной модели, представляет фундаментальный и практический интерес.

С этой целью могут быть рассмотрены поверхностные наноструктуры, которые состоят из монослоев тяжелых элементов свинца и олова на поверхности подложек Si(111) и SiC(0001). Атомы Pb и Sn на поверхности (адатомы) формируют регулярную треугольную решетку (Рисунок 5.2). В практической

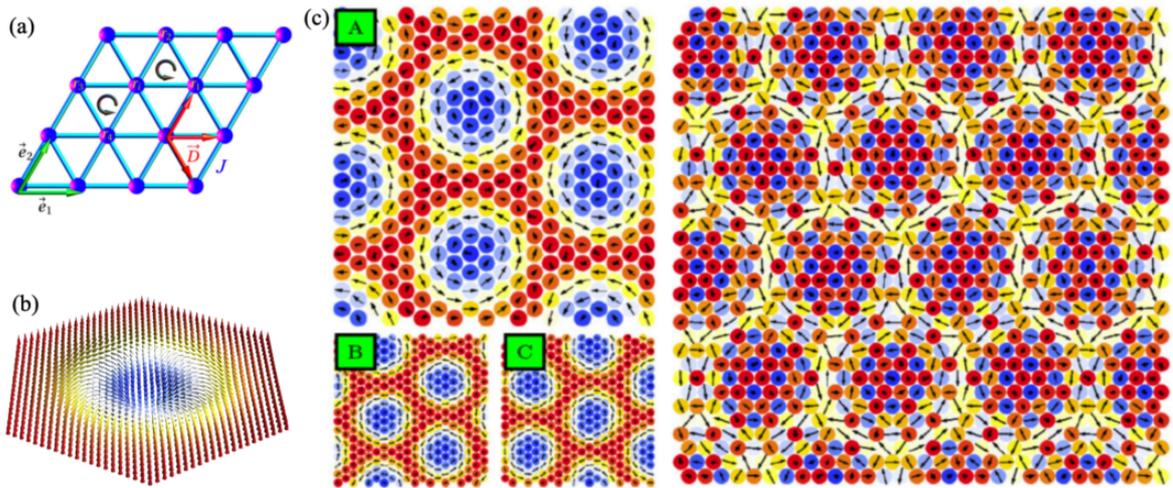


Рисунок 5.1 — (а) Треугольная магнитная решетка с антиферромагнитным изотропным  $J$  и анизотропным взаимодействием Дзялошинского-Мория  $\mathbf{D}$ . (б) Схематичное изображение магнитного скирмиона. (с) Подрешеточная (A,B,C) и полная намагниченность треугольной решетки, рассчитанная при параметрах  $D/J = 1/2$ , температуре  $T/J = 9 \times 10^{-3}$  и направленного по оси  $z$  магнитного поля  $h/J = 2.4$ . Рисунок взят из работы [30].

реализации атомы кремния нижнего слоя подложки Si(111) пассивированы водородом, однако поверхностный монослой кремния остается непассивированным, что приводит к возникновению нескомпенсированных электронов в системе, невзаимодействующий спектр которых представлен в виде полузаполненной энергетической зоны на уровне Ферми. Однако, сильное кулоновское взаимодействие этих электронов приводит к переходу металл-изолятор, что было предсказано при помощи метода DFT+ $U$  в работе [148], и продемонстрировано в эксперименте сканирующей туннельной микроскопии (STM) [28]. Позже данный переход также был подтвержден применением более комплексных методик как  $GW$ +DMFT [68] и динамическое кластерное приближение (DCA) [29], что показало важность локальных и нелокальных кулоновских взаимодействий. Аналогичное поведение демонстрирует и система, состоящая из монослоя олова на поверхности (0001) карбида кремния [107].

Намного меньше внимания было уделено магнитным свойствам данных систем. Нескомпенсированный электрон в полузаполненной энергетической зоне приводит к спину  $S = 1/2$  на каждом адатоме. Первопринципные расчеты, выполненные для системы Sn/Si(111) показали, что неколлинеарная конфигурация  $120^\circ$ -Néel имеет наименьшую полную энергию, при этом анализ электронной плотности позволил сделать вывод о сильной делокализации магнитных моментов [149]. С другой стороны, авторы работы [29] сделали вывод о

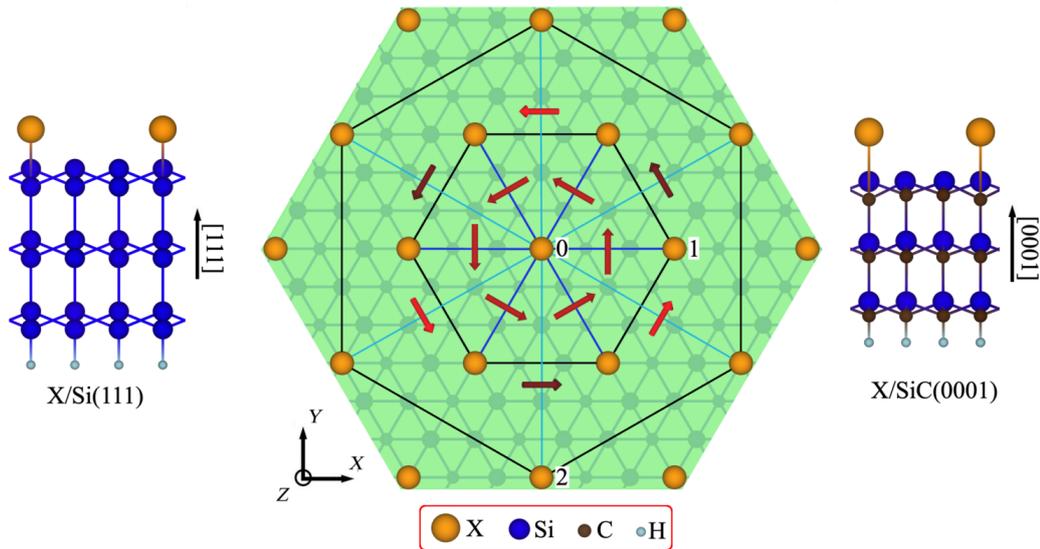


Рисунок 5.2 — Кристаллические структуры X/Si(111) и X/SiC(0001), в которых адатомы X формируют треугольную решетку. Красные стрелки схематично показывают направления векторов Дзялошинского-Мория (DM). Для адатомов первой координационной сферы данные вектора лежат на плоскости  $xy$ , для второй соответствующие вектора DM демонстрируют небольшое отклонение в направлении  $z$ , что показано разным цветом: темный и светлый соответствуют положительным и отрицательным отклонениям.

формировании построчно-коллинеарного (сRW) магнитного упорядочения, которое стабилизируется за счет сверхобменного взаимодействия с адатомами второй координационной сферы. Такая магнитная модель была предложена по результатам выполненного сравнения экспериментальных данных фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) и результатов решения магнитной модели Sn/Si(111) методом динамического кластерного приближения (DCA). Однако, прямого экспериментального подтверждения формирования сRW упорядочения нет.

В данной главе представлены результаты построения и соответствующего решения расширенных магнитных моделей Pb/Si(111), Sn/Si(111) и Sn/SiC(0001) с учетом делокализации плотности валентных электронов и спин-орбитальной связи. Полученные результаты позволили прояснить картину основных и возбужденных состояний данных наноструктур, характеризующихся неколлинеарными магнитными упорядочениями. Разработанная методология моделирования спектров сканирующей туннельной микроскопии в базисе функций Ванье (Глава 2), в свою очередь, показала возможность экспериментальной идентификации формируемых магнитных упорядочений, несмотря на делокализованный характер магнитных моментов в системах.

## 5.2 Построение низкоэнергетических модельных гамильтонианов

Для первопринципного моделирования элементарные ячейки соответствующих систем  $X/\text{Si}(111)$  и  $X/\text{SiC}(0001)$  были построены на основе экспериментальных структур монокристалла кремния и карбида кремния, которые в силу своей геометрии демонстрируют слоистое упорядочивание атомов по направлениям, перпендикулярным к  $[111]$  и  $[0001]$ , соответственно. Предыдущие расчеты показали, что использование трех таких слоев достаточно для реалистичного описания подложки [68; 107; 149]. Нижний слой атомов подложки был пассивирован водородом в соответствии с реальными условиями [150], адатом помещен на поверхность подложки, формируя треугольную решетку при периодической трансляции ячейки в плоскости  $xy$  (Рисунок 5.2). По направлению  $z$  было введено вакуумное пространство с целью исключения взаимодействия атомов ячейки со своей периодической репликой. Соответствующие позиции атомов были оптимизированы в рамках приближения обобщенной градиентной поправки (GGA) для минимизации межатомных сил. Результирующая зонная структура вблизи уровня Ферми для систем с оптимизированными геометриями приведены на рисунке 5.3.

За счет отсутствия инверсной симметрии точечной группы  $C_{3v}$  кристаллической решетки, характерное для спин  $S = 1/2$  вырождение Крамерса снимается, что приводит к значительному расщеплению полузаполненных энергетических зон. Данное расщепление зависит от типа адатома. В частности, для  $\text{Pb}/\text{Si}(111)$  расщепление достигает  $\sim 110$  meV, для олова оно примерно в два раза меньше. Это указывает на существенные анизотропные взаимодействия, реализуемые в данных системах. Также важно отметить, что наибольший вклад в данную энергетическую зону вносят атомные состояния (прежде всего,  $p_z$  адатома, гибридованного с  $s$  и  $p$  состояниями подложки), но при этом почти половина приходится на внеатомные (interstitial) состояния. Это говорит о том, что магнетизм рассматриваемых систем имеет существенно нелокальный характер, поэтому для его описания необходим базис, который бы учитывал данную делокализованную природу валентных электронов. Для этой цели функции Ванье являются более подходящим выбором по сравнению с атомными орбиталями, поскольку эти функции учитывают эффекты гибридизации и могут служить альтернативным базисом для низкоэнергетической модели. Соответ-

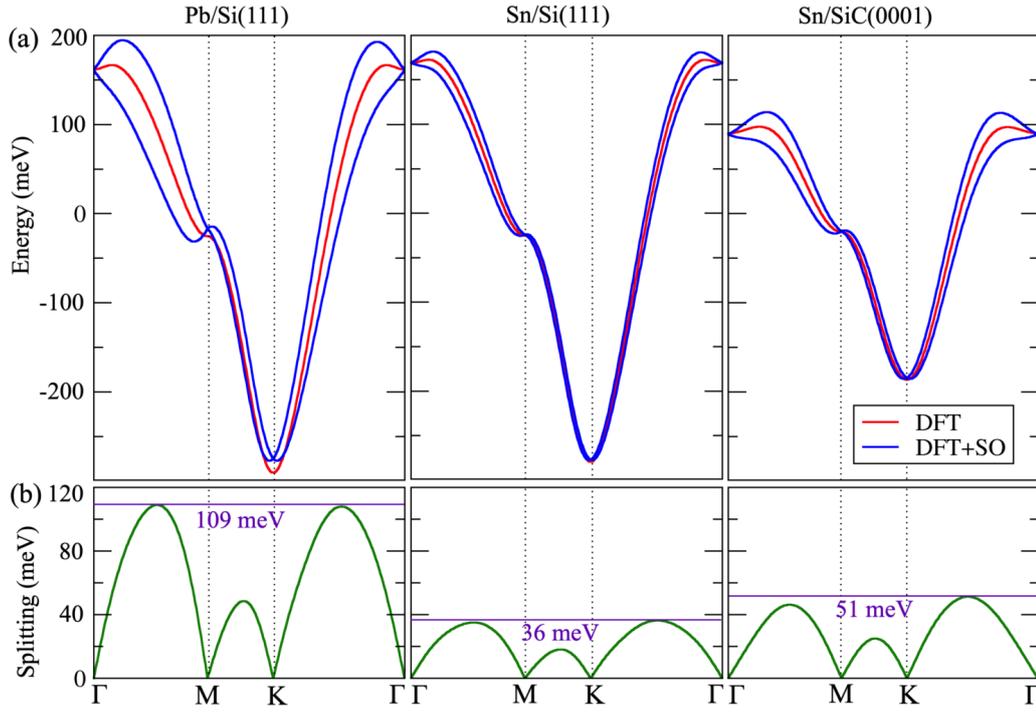


Рисунок 5.3 — (a) Зонные структуры рассматриваемых систем вблизи уровня Ферми, рассчитанные в рамках DFT и DFT+SO. (b) Расщепление зон за счет спин-орбитальной связи в системах.

ствующие максимально локализованные функции Ванье [23] были построены путем проектирования на низкоэнергетические состояния вблизи уровня Ферми с использованием  $p_z$  состояния адатома в качестве начального проектора. Результирующие функции Ванье имеют сложную форму и состав, и довольно сильно делокализованы в пространстве. В целом, они не центрированы на адатомах, а смещены ближе к подложке (Рисунок 5.4), указывая на существенную гибридизацию состояний адатома с подложкой. Подобная ситуация наблюдается для соединений электридов, в которых электронная плотность не локализована на атомных орбиталях и не делокализована полностью, как в металлах. Вместо этого валентные электроны занимают межузельные области, образованные полостями в кристаллической структуре [151]. Поэтому магнетизм имеет сильно делокализованный характер, что было показано на примере соединений  $\text{LaBr}_2$  и  $\text{La}_2\text{Br}_5$  [31].

Валентное  $p_z$  состояние адатома не формирует орбитального момента в системах ( $\langle p_z | \hat{L} | p_z \rangle = 0$ ). Прямой расчет орбитального момента в рамках современной теории орбитальной намагниченности [152] с учетом сложной формы построенных функции Ванье приводит к малому значению  $M_L \sim 10^{-3} \mu_B$  для

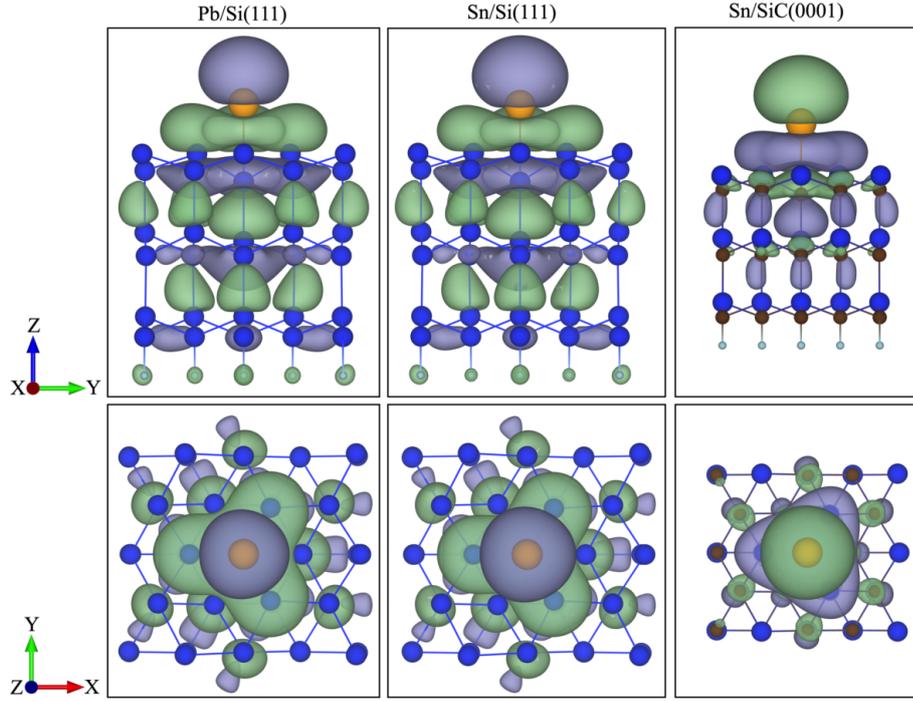


Рисунок 5.4 — Функции Ванье, описывающие валентные состояния вблизи уровня Ферми. Разные цвета обозначают фазы функций Ванье.

всех рассматриваемых систем. Таким образом можно сделать вывод, что несмотря на сильную спин-орбитальную связь,  $g$ -фактор в системах равен 2.

Таблица 8 — Значение дисперсии функций Ванье  $\Omega$ , суммарного магнитного момента атомных состояний  $M_S$  и неэкранированной величины прямого обменного взаимодействия  $J_{01}^{D(bare)}$  между адатомами в первой координационной сфере в рассматриваемых системах.

	Pb/Si(111)	Sn/Si(111)	Sn/SiC(0001)
$\Omega$ ( $\text{\AA}^2$ )	17.7	16.8	7.9
$M_S$ ( $\mu_B$ )	0.20	0.27	0.52
$J_{01}^{D(bare)}$ (meV)	7.34	5.44	5.20

Для реалистичного описания электронных и магнитных состояний изучаемых поверхностных наноструктур была построена эффективная электронная модель с учетом спин-орбитальной связи и электронных корреляций в базе функций Ванье:

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{ij,\sigma\sigma'} t_{ij}^{\sigma\sigma'} \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma'} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma\sigma'} U \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{i\sigma'}^+ \hat{a}_{i\sigma'} \hat{a}_{i\sigma} + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{ij,\sigma\sigma'} V_{ij} \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma'}^+ \hat{a}_{j\sigma'} \hat{a}_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ij,\sigma\sigma'} J_{ij}^D \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma'}^+ \hat{a}_{i\sigma'} \hat{a}_{j\sigma},
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

где  $i(j)$  и  $\sigma(\sigma')$  соответствуют узловому и спиновому индексу. Одночастичный член описывается элементами матриц хоппингов  $t_{ij}^{\sigma\sigma'}$  в спинорном представлении. Многочастичная часть содержит несколько членов с параметрами  $U$ ,  $V_{ij}$  и  $J_{ij}^D$ , которые представляют собой одноузельное, межузельное кулоновское и нелокальное прямое обменное взаимодействие.

Таблица 9 — Матрицы хоппингов (в meV) между адатомами первой и второй координационной сферы, рассчитанные в рамках DFT+SO для рассматриваемых систем. Соответствующие связи приведены на рисунке 5.2.

	$t_{01}^{\sigma\sigma'}$	$t_{02}^{\sigma\sigma'}$
Pb/Si(111)	$\begin{pmatrix} 41.32 & 16.68 \\ -16.68 & 41.32 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -19.15 + 0.11i & -2.09i \\ -2.09i & -19.15 - 0.11i \end{pmatrix}$
Sn/Si(111)	$\begin{pmatrix} 43.51 & 5.53 \\ -5.53 & 43.51 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -18.99 + 0.14i & -0.86i \\ -0.86i & -18.99 - 0.14i \end{pmatrix}$
Sn/SiC(0001)	$\begin{pmatrix} 27.94 & 7.39 \\ -7.39 & 27.94 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -14.36 + 0.12i & -1.50i \\ -1.50i & -14.36 - 0.12i \end{pmatrix}$

Матричные элементы хоппингов представлены в таблице 9. Их диагональные компоненты отлично согласуются с ранее опубликованными данными, но рассчитанными без учета спин-орбитальной связи [68; 107]. Структура матриц хоппингов в спинорном представлении полностью подчиняется симметрии системы. Хоппинг  $t_{01}^{\sigma\sigma'}$  действительный и содержит недиагональные элементы, что является результатом  $C_{3v}$ -симметрии треугольной решетки. Для хоппингов между адатомами во второй координационной сфере симметрия ниже, что приводит к появлению мнимых компонент.

Предыдущие расчеты экранированных параметров кулоновских взаимодействий для систем Sn/Si(111) и Pb/Si(111) в базисе функций Ванье в рамках приближения случайных фаз (сRPA) дают значения  $U$  равные 1 eV и 0.9 eV, соответственно,  $V_{01} = 0.5$  eV для обеих систем [65]. Показано, что учет экранирования понижает соответствующие параметры примерно в 4-5 раз по сравнению с их неэкранированными величинами  $v_{ij}$ . Чтобы это проверить, в рамках данной работы кулоновские параметры для Sn/Si(111) были рассчитаны в сравнении с Sn/SiC(0001) (Таблица 10). Полученные значения хорошо согласуются с результатами предыдущей работы [65].

Таблица 10 — Параметры неэкранированных и экранированных кулоновских взаимодействий (в eV) между атомами первой координационной сферы. Отмеченные (\*) значения взяты из работы [65].

	Sn/SiC(0001)	Sn/Si(111)	Pb/Si(111)
$v/U$	5.89 / 1.98	4.20 / 1.00 (4.4 / 1.0)*	(4.3 / 0.9)*
$v_{01}/V_{01}$	2.45 / 0.80	2.00 / 0.44 (2.7 / 0.5)*	(2.8 / 0.5)*

В отличие от предыдущих исследований [65], в диссертационной работе также учитываются нелокальные прямые обменные взаимодействия  $J_{ij}^D$ , возникающие за счет прямого перекрытия функций Ванье  $W_i(\mathbf{r})$  соседних атомов (Глава 2). Принимая во внимание сложный и делокализованный характер построенных функций Ванье (Рисунок 5.4), рассматриваемый механизм может играть существенную роль в формировании магнитных свойств поверхностных наноструктур:

$$J_{ij}^{D(bare)} = \int W_i^*(\mathbf{r})W_j(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} W_i^*(\mathbf{r}')W_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (5.3)$$

Для эффективной оценки экранирования в системах, рассчитанные по формуле (5.3) неэкранированные значения (Таблица 8) были перенормированы коэффициентом  $J_{01}^D = J_{01}^{D(bare)}/\epsilon$ , где величина нормировочного коэффициента  $\epsilon$  была оценена через экранирование межузельного кулоновского взаимодействия  $\epsilon = v_{01}/V_{01}$ . В результате получаем значения  $J_{01}^D$  равные  $7.34/4.5 = 1.63$  meV для Pb/Si(111),  $5.44/4.5 = 1.21$  meV для Sn/Si(111) и  $5.20/3 = 1.73$  meV для Sn/SiC(0001).

### 5.3 Магнитное основное состояние

Вычислительные методы, сочетающие расчеты электронной структуры из первых принципов и многочастичные методы, представляют большой интерес для физики сильнокоррелированных материалов. Традиционные подходы, основанные на теории функционала плотности (DFT) в локальном приближении обменно-корреляционного функционала, имеют хорошо известные трудности, связанные с корректной трактовкой электронных корреляций. С другой стороны, их расширения, явно учитывающие электронные корреляции, такие как

DFT+ $U$  и динамическая теория среднего поля (DMFT), становятся действительно необходимыми, когда речь идет о магнитном основном состоянии и эффектах спин-орбитальной связи.

Например, модель треугольной решетки, в которой реализуется сочетание геометрической фрустрации с электронными корреляциями была предметом интенсивных исследований. В этом контексте рассматриваемый класс адатомных систем является идеальным кандидатом для изучения этих эффектов. Известно, что модель Хаббарда при половинном заполнении на треугольной решетке демонстрирует неколлинеарное упорядочение ( $120^\circ$ -Néel). Предыдущие DFT расчеты действительно подтверждают данный сценарий в Sn/Si(111) [148; 149], в то время как расчеты с учетом динамических кулоновских корреляций предсказывают формирование построчно-коллинеарного магнитного упорядочения (сRW), стабилизирующееся за счет дальнедействующих сверхобменных взаимодействий [29; 153]. В общем случае, геометрическая фрустрация может разрушить дальний магнитный порядок и приводить к состоянию квантовой спиновой жидкости [154].

Для решения построенных моделей (5.2) был использован метод Хартри-Фока, в котором корреляции учитываются в статическом пределе [70]. Но для начала, чтобы проверить адекватность применения данного метода к изучаемым системам, было исследовано поведение системы Sn/Si(111) в зависимости от одноузельного кулоновского взаимодействия  $U$ . Для простоты рассмотрим случай  $V_{ij} = J_{ij}^D = 0$ . Когда параметр  $U$  равен нулю, то система демонстрирует металлическое поведение согласно DFT расчетам (Рисунок 5.3). При достижении критического значения  $U_c = 0.50$  eV в спектре плотностей состояния системы открывается щель, указывая на переход металл-изолятор. Данная величина  $U_c$  немного меньше, чем те, которые были оценены одноузельным методом динамического среднего поля (0.60 eV), подходом вариационного кластера (0.65 eV) и методом дуальных фермионов (0.75 eV) [149; 153]. Но несмотря на это, метод Хартри-Фока применим для данных повехностных наноструктур, поскольку рассчитанные в сRPA фактические значения кулоновских взаимодействий намного выше, чем  $U_c$ .

В рамках данной работы были исследованы следующие магнитные конфигурации для ячейки размером  $3 \times 3$ : ферромагнитная (FM), неколлинеарная неелевская ( $120^\circ$ -Néel) и построчно-коллинеарная (сRW). Было выяснено, что учет спин-орбитальной связи приводит к дестабилизации конфигурации сRW,

отклоняя магнитные моменты в плоскости  $xz$  с последующим формированием неколлинеарной  $120^\circ$ -RW структуры (Рисунок 5.5). Энергии рассматриваемых магнитных конфигураций были вычислены в зависимости от межузельного кулоновского взаимодействия  $V_{01}$ , спин-орбитальной связи и прямого обменного взаимодействия  $J_{01}^D$ . Результирующие энергии для системы Sn/SiC(0001) представлены на рисунке 5.5.

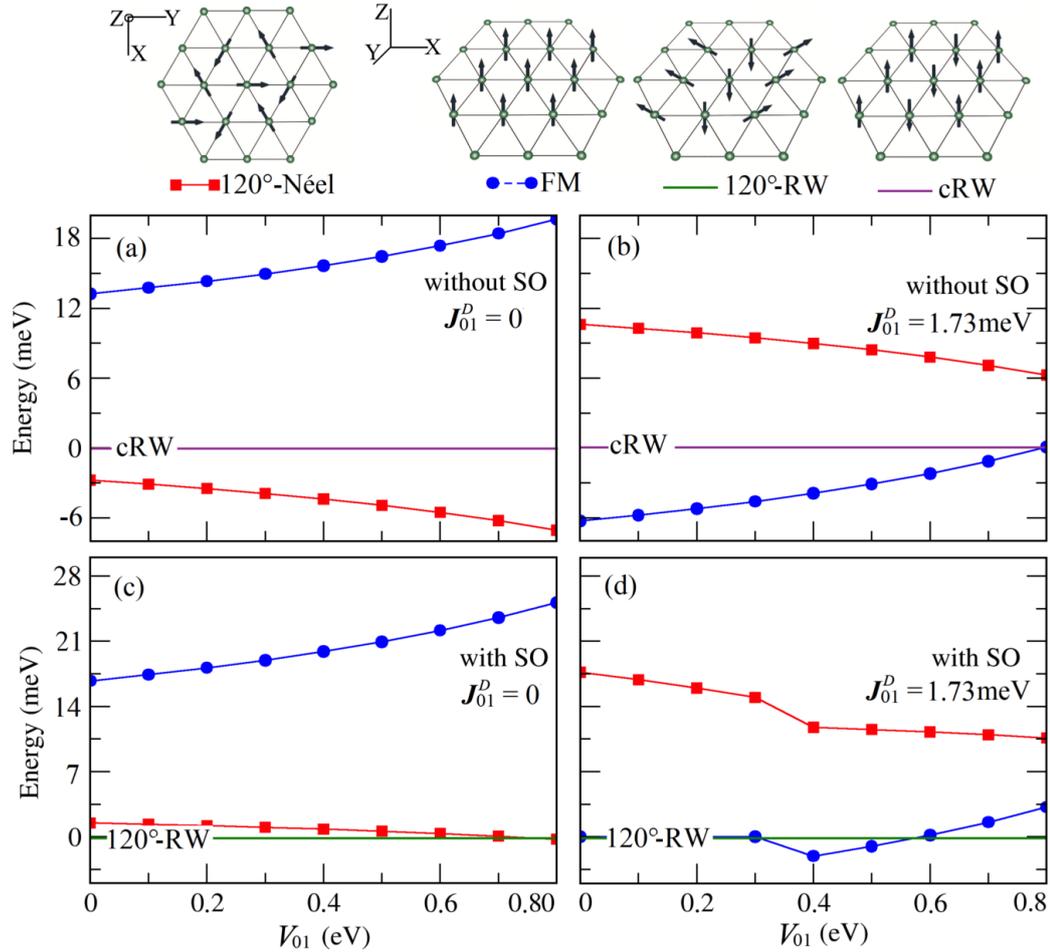


Рисунок 5.5 — Энергии различных магнитных конфигураций в системе Sn/SiC(0001) как функция от спин-орбитальной связи (SO), прямого обменного  $J_{01}^D$  и нелокального кулоновского  $V_{01}$  взаимодействия, полученные решением электронной модели (5.2) методом Хартри-Фока.

При отсутствии спин-орбитальной связи и прямого обменного взаимодействия, основное магнитное состояние соответствует неколлинеарной  $120^\circ$ -Néel конфигурации, что и ожидалось для антиферромагнитной системы на треугольной решетке. Предыдущие первопринципные исследования в рамках DFT показали, что энергии конфигураций  $120^\circ$ -Néel и cRW близки к друг другу с разницей  $0.1 \text{ meV}$  [107]. В данной модели с локальным кулоновским вза-

имодействием  $U$  эта разница энергий больше и увеличивается с усилением межузельного кулоновского параметра  $V_{01}$ .

При включении нелокального прямого обменного взаимодействия  $J_{01}^D = 1.73$  meV ситуация кардинально меняется. В силу его ферромагнитного характера, основным состоянием становится ферромагнитная конфигурация. Ненулевые значения межузельного кулоновского параметра усиливают антиферромагнитное сверхобменное взаимодействие, и, как следствие, при  $V_{01} = 0.8$  eV конфигурация cRW становится ниже по энергии на 0.1 meV.

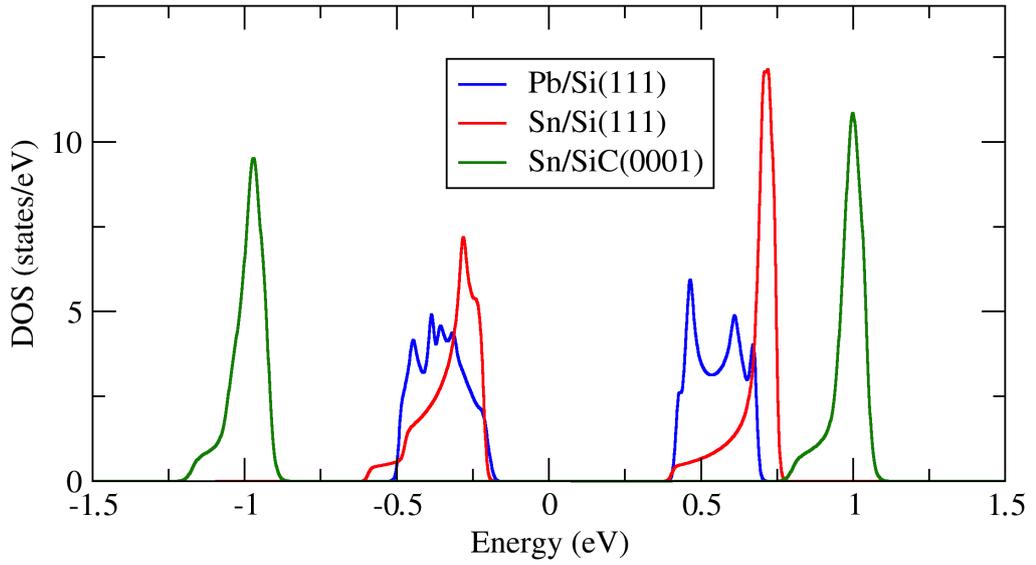


Рисунок 5.6 — Плотности электронных состояний, полученные путем решения полной модели (5.2) методом Хартри-Фока.

Наконец, учет спин-орбитальной связи при  $J_{01}^D = 0$  приводит к  $120^\circ$ -RW основному состоянию, который заменяется на неколлинеарный  $120^\circ$ -Néel с увеличением межузельного кулоновского взаимодействия. Для  $J_{01}^D = 1.73$  meV  $120^\circ$ -RW конфигурация стабилизируется уже при  $V_{01} > 0.6$  eV, что ниже, чем фактическое значение  $V_{01} = 0.80$  eV. Расчеты показывают, что данная конфигурация также является основной и для Pb/Si(111) с Sn/Si(111). Таким образом, магнитные модели (5.2) рассматриваемых наноструктур предсказывают стабилизацию неколлинеарной  $120^\circ$ -RW магнитной конфигурации. В данном режиме в плотностях электронных состояний наблюдается энергетическая щель, ширина которой равна  $\sim 1$  eV для Pb/Si(111) и Sn/Si(111), в Sn/SiC(0001) она оценивается примерно 2 eV (Рисунок 5.6). Полученные результаты согласуются с имеющимися данными по фотоэмиссионным экспериментам [29; 107].

Важно отметить, что малые размеры элементарной ячейки  $3 \times 3$  не позволяют выполнить при помощи метода Хартри-Фока моделирование магнитного порядка, характеризующегося вариацией магнитной структуры на больших расстояниях. Данная задача будет решаться при помощи классического метода Монте Карло с учетом температурных эффектов. Соответствующий анализ показывает, что в пределе больших ячеек магнитная конфигурация  $120^\circ$ -RW переходит в спиновую спираль, о чем пойдет речь ниже.

#### 5.4 Влияние внешнего магнитного поля

Для исследования возбужденных магнитных состояний в поверхностных наноструктурах была построена следующая спиновая модель:

$$\hat{\mathcal{H}}^{spin} = \sum_{ij} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j + \sum_{ij} \mathbf{D}_{ij} [\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j] + \sum_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij} \hat{\mathbf{S}}_j, \quad (5.4)$$

где  $\hat{\mathbf{S}}$  – спиновый оператор,  $J_{ij}$ ,  $\mathbf{D}_{ij}$  и  $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij}$  соответствуют изотропному, антисимметричному анизотропному (Дзялошинского-Мория) и симметричному анизотропному взаимодействию. Параметры данной модели были оценены в рамках теории сверхобмена, которая связывает электронную модель (5.2) со спиновой в локализованном пределе  $U \gg t_{ij}$  [79]. В частности, изотропное обменное взаимодействие имеет следующий вид:

$$J_{ij} = \frac{1}{\tilde{U}} \text{Tr}_\sigma \{ \hat{t}_{ji} \hat{t}_{ij} \} - J_{ij}^D = J_{ij}^{kin} - J_{ij}^D, \quad (5.5)$$

где  $\tilde{U} = U - V_{ij}$  – эффективное кулоновское взаимодействие на узле. Первый член соответствует сверхобменному механизму, который возникает за счет кинетического перескока электрона с узла на узел,  $J_{ij}^D$  – экранированное значение нелокального прямого обменного взаимодействия.

Анизотропные взаимодействия имеют следующий вид [77; 78]:

$$\mathbf{D}_{ij} = \frac{i}{2\tilde{U}} [\text{Tr}(\hat{t}_{ij}) \text{Tr}(\hat{t}_{ji} \hat{\boldsymbol{\sigma}}) - \text{Tr}(\hat{t}_{ji}) \text{Tr}(\hat{t}_{ij} \hat{\boldsymbol{\sigma}})], \quad (5.6)$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij} = \frac{1}{2\tilde{U}} [\text{Tr}(\hat{t}_{ji} \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \otimes \text{Tr}(\hat{t}_{ij} \hat{\boldsymbol{\sigma}}) + \text{Tr}(\hat{t}_{ij} \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \otimes \text{Tr}(\hat{t}_{ji} \hat{\boldsymbol{\sigma}})], \quad (5.7)$$

где  $\hat{\sigma}$  – матрицы Паули.

Симметрия рассчитанных векторов Дзялошинского-Мория полностью подчиняется группе  $C_{3v}$  треугольной решетки. Согласно правилу Мории [77], когда вертикальные плоскости отражения проходят через связи, соединяющие два ближайших адатома, то соответствующие вектора перпендикулярны к связям и лежат на плоскости  $xy$ . Адатомы во второй координационной сфере не расположены на зеркальных плоскостях, что дает ненулевую компоненту  $z$  в векторах  $\mathbf{D}_{02}$ , которая чередуется в рамках одной координационной сферы (Рисунок 5.2).

Другой важной характеристикой магнитной анизотропии являются симметричные анизотропные взаимодействия  $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij}$ . Рассчитанные тензоры упорядочивают магнитные моменты в плоскости  $xz$  (Таблица 10).

Таблица 11 – Параметры магнитных моделей (в meV) (5.4) поверхностных наноструктур. Соответствующие связи изображены на рисунке 5.2.

	Pb/Si(111)	Sn/Si(111)	Sn/SiC(0001)
$J_{01} = J_{01}^{kin} - J_{01}^D$	9.93 - 1.63 = 8.30	7.69 - 1.21 = 6.48	1.42 - 1.73 = -0.31
$J_{02} = J_{02}^{kin}$	0.83	0.73	0.21
$\mathbf{D}_{01}$	(0, 6.90, 0)	(0, 1.92, 0)	(0, 0.70, 0)
$\mathbf{D}_{02}$	(0.18, 0.00, -0.01)	(0.07, 0.00, -0.01)	(0.04, 0.00, -0.01)
$\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{01}$	$\begin{pmatrix} 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 2.78 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.25 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.19 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 \end{pmatrix}$

Наиболее интересная ситуация наблюдается на уровне изотропных обменных взаимодействий. Нелокальное прямое обменное взаимодействие частично подавляет сверхобменный вклад, приводя к результирующей величине  $J_{01} = 9.93 - 1.63 = 8.30$  meV для Pb/Si(111) и  $7.69 - 1.21 = 6.48$  meV для Sn/Si(111), т.е. изотропные взаимодействия получаются одного порядка, что и модуль векторов Дзялошинского-Мория  $|\mathbf{D}_{01}|$ . Более того, в системе Sn/SiC(0001) нелокальный вклад полностью компенсирует сверхобменный член:  $J_{01} = 1.42 - 1.73 = -0.31$  meV. Это кардинально меняет ситуацию, заставляя пересмотреть ранее сделанные заключения на основе DFT. К примеру, базирясь на полных энергиях предыдущих DFT расчетов для ферромагнитной (FM), ферримагнитной (FI) и построчно-коллинеарной (сRW) конфигураций [107; 155], можно извлечь значения изотропных магнитных взаимодействий между адато-

мами в первой и во второй координационных сферах:

$$J_{01} = \frac{1}{2}(E_{FM} - E_{FI}), \quad J_{02} = \frac{1}{2}(E_{FI} - E_{cRW}). \quad (5.8)$$

Для Sn/SiC(0001)  $J_{01}$  и  $J_{02}$  равны 2.53 meV и 0.45 meV, для Sn/Si(111) данные величины можно оценить как 8.15 meV и 0.45 meV, соответственно. Сравнивая полученные значения со сверхобменным вкладом (Таблица 10) приходим к выводу, что DFT учитывает только кинетический механизм, пренебрегая нелокальным прямым обменным взаимодействием. Последнее приводит к частичному или полному подавлению сверхобменного вклада, и как следствие, доминирующую роль в данных системах начинает играть обменная анизотропия, прежде всего, взаимодействие Дзялошинского-Мория. Поэтому можно ожидать стабилизации нетривиальных магнитных структур в рассматриваемых системах согласно работе [30].

Для решения построенных спиновых моделей (5.4) с соответствующими параметрами (Таблица 10) был использован классический метод Монте Карло на основе подхода тепловой бани в сочетании с постепенным охлаждением температуры системы до необходимых значений [156]. Магнитные моменты системы рассматриваются как классические вектора  $|\mathbf{m}_i| = 1$ , связанные между собой изотропными и анизотропными обменными взаимодействиями до второй координационной сферы включительно (Рисунок 5.2). Размер сверхячейки с периодическими граничными условиями варьировался в пределах от  $N = 96 \times 96$  до  $150 \times 150$ . Внешнее магнитное поле  $h$  было направлено перпендикулярно к поверхности наноструктур.

Несмотря на то, что формирование различных магнитных структур можно идентифицировать по распределению магнитных моментов в реальном пространстве, для отслеживания их эволюции рассчитывались статические структурные факторы:

$$S_{\perp}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i m_i^x e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \right|^2 + \left| \sum_i m_i^y e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \right|^2 \right\rangle, \quad (5.9)$$

$$S_{\parallel}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i m_i^z e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \right|^2 \right\rangle.$$

Для определения возможных топологических структур было вычислено скирмионное число  $\chi_Q$  (5.1), которое в случае дискретной решетки имеет вид:

$$\chi_Q = \frac{1}{8\pi} \sum_{\langle i,j,k \rangle} \langle \mathbf{m}_i \cdot [\mathbf{m}_j \times \mathbf{m}_k] \rangle. \quad (5.10)$$

Суммирование идет по треугольникам, образованным тремя ближайшими спинами  $i, j, k$  [30]. Обозначение  $\langle \dots \rangle$  соответствует усреднению по конфигурациям метода Монте Карло.

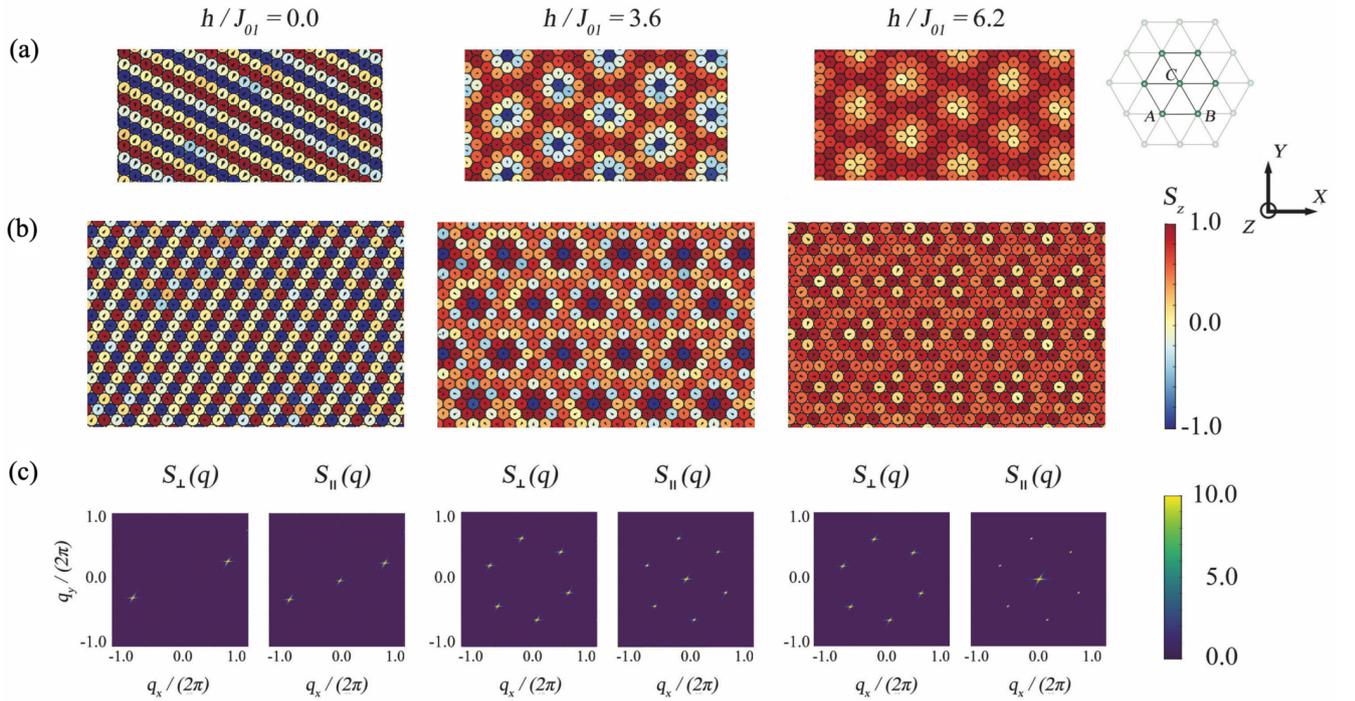


Рисунок 5.7 — Магнитные конфигурации  $A$  подрешетки (а) и полной треугольной решетки (б), полученные решением спиновой модели (5.4) системы Pb/Si(111) классическим методом Монте Карло для разных значений внешних магнитных полей  $h/J_{01}$  при температуре  $T/J_{01} = 0.01$ . Стрелками обозначены  $xy$  компоненты магнитных моментов. (с) Статические структурные факторы, рассчитанные для соответствующих магнитных конфигураций.

Во-первых, важно продемонстрировать связь между результатами, полученными с использованием метода Монте-Карло при конечной температуре и результатами Хартри-Фока при нулевой температуре. Симуляция решетки  $3 \times 3$  методом Монте Карло подтверждает формирование  $120^\circ$ -RW структуры для всех изучаемых систем. Во-вторых, в пределе больших ячеек  $150 \times 150$ , решения демонстрируют формирование фазы спиновых спиралей, которое характеризуется одиночным волновым вектором  $\mathbf{q}$  на рисунке статического структурного фактора (Рисунок 5.7). Под действием внешнего магнитного поля величиной  $\sim 2J_{01}$  в системах стабилизируется скирмионное состояние, которое состоит

из трех вложенных друг в друга спиновых спиралей с различными волновыми векторами. Наконец, при более высоких магнитных полях системы входят в ферромагнитную фазу.

Интерес представляет оценка экспериментальных значений магнитных полей, при которых наблюдается скирмионные фазы в рассматриваемых системах. Для этого используются модельные значения магнитных полей и  $g$ -фактор равный 2. В силу большого значения взаимодействия  $J_{01}$ , критическое значение полей в Pb/Si(111) и Sn/Si(111) равны огромным  $\sim 250$  Т и  $\sim 190$  Т. С другой стороны, ввиду полной компенсации сверхобменного вклада нелокальным прямым обменным взаимодействием, критическое значение поля в системе Sn/SiC(0001) равно 7 Т. Температурный максимум для формирования скирмионов в данной системе составляет около 1 К, что также соответствует экспериментально достижимым значениям. Таким образом, нелокальный характер магнетизма в сочетании с сильной обменной анизотропией в рассматриваемых наноструктурах делают возможным образование компактных скирмионов, размер которых характеризуется отношением  $|D_{01}|/J_{01}$ .

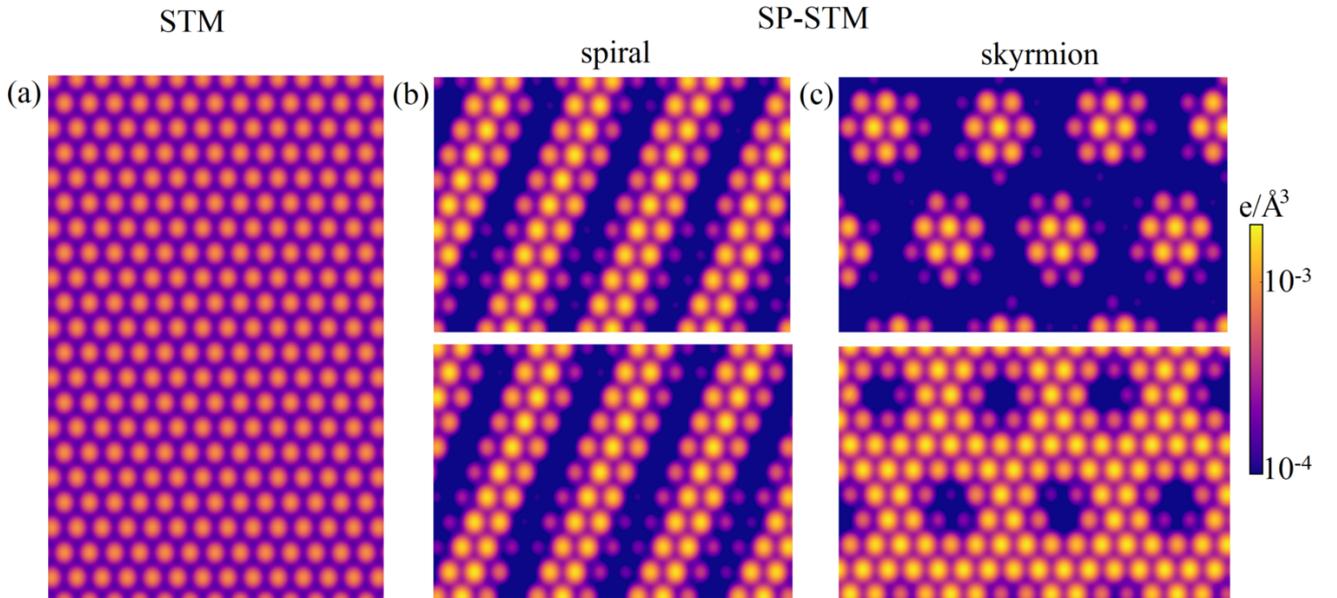


Рисунок 5.8 — Моделирование спектров STM для системы Sn/SiC(0001) в приближении Терсоффа-Хаманна [101] с (a) немагнитным и (b)-(c) магнитным щупом. Спин-поляризованные спектры получены с использованием результатов классического метода Монте Карло, где верхние и нижние панели соответствуют магнитной поляризации щупа STM (0, 0, -1) и (0, 0, 1). Расстояние между щупом и поверхностью равно 4 Å, напряжение -2 V.

Чтобы стимулировать дальнейшие экспериментальные исследования по поиску скирмионного состояния в системе Sn/SiC(0001), соответствующие спектры сканирующей туннельной микроскопии со спиновой поляризацией

(SP-STM) были промоделированы в рамках теории Терсоффа-Хаманна [100; 101]. Для этого использовалась информация о рассчитанных плотностях электронных состояний  $N_{loc}(\epsilon)$  из DFT, локальной намагниченности  $\mathbf{M}_{loc}$  метода Монте Карло и базис функций Ванье  $W(\mathbf{r})$  (Глава 2). Полученные результаты приведены на рисунке 5.8. Видно, что наблюдается значительное различие между спектрами, соответствующих немагнитному, спин-спиральному и скирмионному состоянию системы. Отдельные магнитные фазы можно эффективно различать имеющимися экспериментальными инструментами.

Важным аспектом для обнаружения магнитных скирмионов на SP-STM экспериментах является наличие магнитной анизотропии, которая связывает магнитные моменты системы с решеткой, и приводит к появлению контрастов на спектрах при спиновой поляризации щупа. Анизотропия должна быть достаточно большой для избежания температурных флуктуаций отдельных магнитных моментов. В случае  $S = 1/2$  анизотропия представлена только меж-узельным членом, одноузельная анизотропия не реализуется. Оценка данного эффекта посредством суммирования всех пар взаимодействующих спинов дает  $E_{anis} = 2(\sum_j \Gamma_{0j}^{xx} - \sum_j \Gamma_{0j}^{zz})|S|^2 = 3.3$  К для Sn/SiC(0001), 4.3 К для Sn/Si(111) и 48.4 К для Pb/Si(111). Полученное значение  $E_{anis}$  намного меньше того, что наблюдается для наноструктур со спином  $S > 1/2$ , где возможна также и одноузельная анизотропия [157].

## 5.5 Выводы к главе

В данной главе представлены результаты исследований магнитных свойств поверхностных наноструктур Pb/Si(111), Sn/Si(111) и Sn/SiC(0001). Первопринципные расчеты демонстрируют существенно нелокальный и вне-атомный характер валентных состояний в данных системах. Чтобы это корректно учесть, были построены расширенные низкоэнергетические магнитные модели в базисе функций Ванье с учетом спин-орбитальной связи и электронных корреляций. Решение электронных моделей методом Хартри-Фока выявило неколлинеарное основное состояние и изоляторный характер в согласии с данными по фотоэмиссионным экспериментам. Было показано, что в зависимости от системы, соответствующие изотропные и анизотроп-

ные члены модели оказываются одного порядка из-за частичной или полной компенсации сверхобменного вклада нелокальным прямым обменным взаимодействием. Решения спиновых моделей классическим методом Монте Карло предсказывают формирование спиновых спиралей при конечных температурах и стабилизацию скирмионных состояний под действием внешнего магнитного поля. Соответствующим моделированием было показано, что данные магнитные конфигурации могут быть идентифицированы в спектрах сканирующей туннельной микроскопии со спиновой поляризацией (SP-STM), несмотря на делокализованный характер магнитных моментов в системах.

## Заключение

Диссертационная работа посвящена исследованию механизмов формирования магнитных свойств в низкоразмерных системах, которые характеризуются разными режимами спин-орбитальной связи и гибридизации атомных состояний. Согласно проведенным исследованиям сформулированы следующие **выводы и результаты**:

1. Были разработаны методы численной оценки эффектов гибридизации атомных состояний с использованием формализма функций Ванье. В первую очередь, была показана возможность расчета ковалентного магнитного фактора  $F(\mathbf{q})$  в базисе функций Ванье. В отличие от ионных форм-факторов, рассчитанные трехмерные зависимости  $F(\mathbf{q})$  демонстрируют локализованный характер и симметрию, которая учитывает специфику рассматриваемой системы, а при угловом усреднении – более быстрый спад с увеличением модуля волнового вектора  $q$ . За счет этого может быть достигнуто более точное определение значения магнитного момента и корректной магнитной конфигурации на основе данных нейтронного рассеяния. Во-вторых, базис функций Ванье был использован при моделировании спектров сканирующей туннельной микроскопии. Благодаря такому подходу показана возможность экспериментальной идентификации формируемых магнитных упорядочений для поверхностных систем с частично делокализованными магнитными моментами. В-третьих, нелокальные механизмы магнитных взаимодействий – межузельные кулоновские  $V_{ij}$  и прямые обменные  $J_{ij}^D$  взаимодействия, могут быть эффективно описаны в рамках базиса функций Ванье. Расчет показывает, что конкретная форма функций Ванье с соответствующей дисперсией играет важную роль для взаимодействий между ионами в ближайших координационных сферах.

2. В квазиодномерной системе  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ , в которой реализуется модель  $J_1 - J_2$ , была представлена наглядная физическая интерпретация формирования экспериментально наблюдаемого магнитного упорядочения  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  (UUDD). В отличие от предыдущих исследований было показано, что взаимодействие между ближайшими соседями  $J_1$  должно быть пренебрежимо малым в силу взаимной компенсации антиферромагнитного сверхобменного вклада и прямого обменного взаимодействия, возникающим из-за перекрытия волновых функций валентных состояний. В данном режиме учет слабой симметричной анизотро-

пии магнитных взаимодействий приводит к стабилизации экспериментально наблюдаемого магнитного порядка UUD и объясняет формирование сложной структуры между слоями с волновым вектором  $\mathbf{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ . В то же время, слабое антисимметричное взаимодействие Дзялошинского-Мория вызывает небольшие отклонения спинов от коллинеарного упорядочения, что может генерировать локальную электрическую поляризацию в системе.

3. Для квазидвумерных систем оксидов молибдена  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  и  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  с треугольными и гексагональными магнитными решетками было проведено первопринципное моделирование магнитных свойств. Из-за геометрических особенностей, фактическая магнитная модель  $\text{BaMoP}_2\text{O}_8$  принимает вид слабовзаимодействующих цепочек спинов  $S = 1$  с антиферромагнитным взаимодействием  $J \simeq 4.6 \text{ meV}$ , для которых основным состоянием является магнитнеупорядоченная фаза Халдейна. Однако, наличие достаточно сильной одноузельной и межузельной магнитной анизотропии в системе не дает сформироваться спинцелевому состоянию, приводя к стабилизации экспериментально наблюдаемого коллинеарного магнитного упорядочения с волновым вектором  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Рассчитанные параметры магнитной модели хорошо согласуются с оценками линейной спин-волновой теории, используемой для описания спектров неупругого нейтронного рассеяния. С другой стороны, наблюдаемое магнитное упорядочение в  $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$  с гексагональной решеткой спинов  $S = 3/2$  объясняется действием одноузельной анизотропии, межузельная анизотропия пренебрежимо мала. Решение построенной модели в рамках квантового метода Монте Карло хорошо воспроизводит экспериментальные термодинамические кривые. Подавление упорядоченного магнитного момента в системах связано с совокупным эффектом квантовых флуктуаций и спин-орбитальной связи.

4. Для поверхностных наноструктур  $\text{Pb}/\text{Si}(111)$ ,  $\text{Sn}/\text{Si}(111)$  и  $\text{Sn}/\text{SiC}(0001)$  были построены расширенные магнитные модели в базисе функций Ванье с учетом спин-орбитальной связи и электронных корреляций. Их решение методом Хартри-Фока выявило неколлинеарное основное состояние и изоляторный характер в согласии с данными по фотоэмиссионным экспериментам. Было показано, что в зависимости от системы, соответствующие изотропные и анизотропные члены модели оказываются одного порядка из-за частичной или полной компенсации сверхобменного вклада нелокальным прямым обменным взаимодействием. Решения построенных моделей классическим методом Монте Карло предсказывают формирование спиновых спиралей при конечных

температурах и стабилизацию скирмионных состояний под действием внешнего магнитного поля. Соответствующим моделированием было показано, что данные магнитные конфигурации могут быть идентифицированы в спектрах сканирующей туннельной микроскопии со спиновой поляризацией (SP-STM), несмотря на делокализованный характер магнитных моментов в системе.

**Перспектива дальнейших разработок** заключается в проведении более глубоких теоретических исследований построенных магнитных моделей низкоразмерных систем с учетом квантовых поправок с целью поиска технологически важных фаз. В свою очередь, представляет огромный интерес экспериментальное подтверждение предсказанных спин-спиральных и скирмионных состояний в *sp* наноструктурах посредством SP-STM.

Автор выражает глубокую признательность своим научным руководителям, Владимиру Владимировичу Мазуренко и Александру Александровичу Цирлину за оказанное внимание, терпение, плодотворные научные дискуссии и содействие в проведении исследований. Отдельную благодарность автор выражает Сергею Алексеевичу Николаеву, Ярославу Олеговичу Квашнину, Александру Николаевичу Руденко, Игорю Владимировичу Соловьеву, Фредерику Миле и Михаилу Иосифовичу Кацнельсону за плодотворные обсуждения, ценные советы и знания. Автор признателен всем сотрудникам Центра параллельных вычислений Уральского федерального университета. Особую благодарность автор выражает своим родителям и друзьям.

## Список терминов

- DFT – Density functional theory, Теория функционала плотности
- LDA – Local density approximation, Приближение локальной плотности
- GGA – Generalized gradient approximation, Приближение обобщенной градиентной поправки
- LSDA – Local spin density approximation, Приближение локальной спиновой плотности
- SOC – Spin-orbit coupling, Спин-орбитальная связь
- ARPES – Angle resolved photoemission spectroscopy, Фотоэмиссионный эксперимент с угловым разрешением
- FLL – Fully localized limit, Предел полной локализации
- RPA – Random phase approximation, Приближение случайных фаз
- MPS – Matrix product states, Матричное представление состояний
- HTSE – High-temperature series expansion, Метод высокотемпературного разложения
- QMC – Quantum Monte Carlo, Квантовый метод Монте Карло
- LSWT – Linear spin wave theory, Линейная спин-волновая теория
- STM – Scanning Tunneling Microscopy, Сканирующая туннельная микроскопия
- UUDD – Up-up-down-down ordering, Магнитное упорядочение  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$
- cRW – Collinear row-wise ordering, Построчно-коллинеарное магнитное упорядочение

## Список литературы

1. Magnetic control of ferroelectric polarization / T. Kimura [et al.] // Nature. — 2003. — Nov. — Vol. 426, no. 6962. — P. 55—58.
2. *Spaldin, N. A.* The renaissance of magnetoelectric multiferroics / N. A. Spaldin, M. Fiebig // Science. — 2005. — Vol. 309, no. 5733. — P. 391—392.
3. The materials genome initiative, the interplay of experiment, theory and computation / J. J. de Pablo [et al.] // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. — 2014. — Vol. 18, no. 2. — P. 99—117.
4. The quantum nature of skyrmions and half-skyrmions in  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  / O. Janson [et al.] // Nat. Comm. — 2014. — Nov. — Vol. 5, no. 1. — P. 5376.
5. Creation and annihilation of topological meron pairs in in-plane magnetized films / N. Gao [et al.] // Nat. Comm. — 2019. — Dec. — Vol. 10, no. 1. — P. 5603.
6. *Balents, L.* Spin liquids in frustrated magnets / L. Balents // Nature. — 2010. — Mar. — Vol. 464, no. 7286. — P. 199.
7. *Li, Y.* Spin liquids in geometrically perfect triangular antiferromagnets / Y. Li, P. Gegenwart, A. A. Tsirlin // J. Phys. Condens. Matter. — 2020. — Mar. — Vol. 32, no. 22. — P. 224004.
8. *Trebst, S.* Kitaev materials / S. Trebst. — arXiv:1701.07056.
9. Magnetic skyrmion transistor: skyrmion motion in a voltage-gated nanotrack / X. Zhang [et al.] // Sci. Rep. — 2015. — June. — Vol. 5, no. 1. — P. 11369.
10. *Zhou, Y.* A reversible conversion between a skyrmion and a domain-wall pair in a junction geometry / Y. Zhou, M. Ezawa // Nat. Comm. — 2014. — Aug. — Vol. 5, no. 1. — P. 4652.
11. *Anderson, P. W.* The resonating valence bond state in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and superconductivity / P. W. Anderson // Science. — 1987. — Vol. 235, no. 4793. — P. 1196.

12. *Chatterjee, S.* Diagnosing phases of magnetic insulators via noise magnetometry with spin qubits / S. Chatterjee, J. F. Rodriguez-Nieva, E. Demler // Phys. Rev. B. — 2019. — Mar. — Vol. 99, issue 10. — P. 104425.
13. *Hohenberg, P.* Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. — 1964. — Nov. — Vol. 136, 3B. — B864—B871.
14. *Jones, R. O.* The density functional formalism, its applications and prospects / R. O. Jones, O. Gunnarsson // Rev. Mod. Phys. — 1989. — July. — Vol. 61, issue 3. — P. 689—746.
15. Effect of covalent bonding on magnetism and the missing neutron intensity in copper oxide compounds / A. C. Walters [et al.] // Nat. Phys. — 2009. — Dec. — Vol. 5, no. 12. — P. 867.
16. *Pezzoli, M. E.* Neutron magnetic form factor in strongly correlated materials / M. E. Pezzoli, K. Haule, G. Kotliar // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Jan. — Vol. 106, issue 1. — P. 016403.
17. *Martins, C.* Interplay of spin-orbit coupling and electronic Coulomb interactions in strontium iridate  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  / C. Martins. — Paris, 2010. — 184 p.
18. Reduced effective spin-orbital degeneracy and spin-orbital ordering in paramagnetic transition-metal oxides:  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  versus  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  / C. Martins [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Dec. — Vol. 107, issue 26. — P. 266404.
19. *Anisimov, V. I.* Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I / V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen // Phys. Rev. B. — 1991. — July. — Vol. 44, issue 3. — P. 943—954.
20. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions / A. Georges [et al.] // Rev. Mod. Phys. — 1996. — Jan. — Vol. 68, issue 1. — P. 13—125.
21. Emergent Phenomena in Correlated Matter. Vol. 3 / ed. by E. Pavarini, E. Koch, U. Schollwöck. — Jülich : Forschungszentrum Jülich Zentralbibliothek, Verlag, 09/2013. — P. 520.
22. *Wannier, G. H.* The structure of electronic excitation levels in insulating crystals / G. H. Wannier // Phys. Rev. — 1937. — Aug. — Vol. 52, issue 3. — P. 191—197.

23. *Marzari, N.* Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands / N. Marzari, D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. — 1997. — Nov. — Vol. 56, issue 20. — P. 12847–12865. — URL: <https://http://www.wannier.org>.
24. *Hubbard, J.* Electron correlations in narrow energy bands / J. Hubbard // Proc. Rev. Soc. A. — 1963. — Vol. 276, no. 1365. — P. 238–257.
25. *Heisenberg, W.* Zur theorie des ferromagnetismus / W. Heisenberg // Zeitschrift für Physik. — 1928. — Vol. 49, no. 9. — P. 619–636.
26. Up-up-down-down magnetic chain structure of the spin- $\frac{1}{2}$  tetragonally distorted spinel  $\text{GeCu}_2\text{O}_4$  / T. Zou [et al.] // Phys. Rev. B. — 2016. — Dec. — Vol. 94, issue 21. — P. 214406.
27. Spiral ground state in the quasi-two-dimensional spin- $\frac{1}{2}$  system  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$  / A. A. Tsirlin [et al.] // Phys. Rev. B. — 2011. — Mar. — Vol. 83, issue 10. — P. 104415.
28. Insulating ground state of  $\text{Sn/Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  / S. Modesti [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Mar. — Vol. 98, issue 12. — P. 126401.
29. Magnetic order in a frustrated two-dimensional atom lattice at a semiconductor surface / G. Li [et al.] // Nat. Comm. — 2013. — Mar. — Vol. 4, no. 1. — P. 1620.
30. *Rosales, H. D.* Three-sublattice skyrmion crystal in the antiferromagnetic triangular lattice / H. D. Rosales, D. C. Cabra, P. Pujol // Phys. Rev. B. — 2015. — Dec. — Vol. 92, issue 21. — P. 214439.
31. *Badrtdinov, D. I.* Localised magnetism in 2D electrides / D. I. Badrtdinov, S. A. Nikolaev // J. Mater. Chem. C. — 2020. — Vol. 8, issue 23. — P. 7858–7865.
32.  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  under pressure: A first-principles study / D. I. Badrtdinov [et al.] // Phys. Rev. B. — 2020. — June. — Vol. 101, issue 22. — P. 224424.
33. *Badrtdinov, D. I.* Origin of up-up-down-down magnetic order in  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$  / D. I. Badrtdinov, V. V. Mazurenko, A. A. Tsirlin // Phys. Rev. B. — 2019. — Dec. — Vol. 100, issue 21. — P. 214401.

34. Large easy-axis anisotropy in the one-dimensional magnet BaMo(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / A. H. Abdeldaim [et al.] // Phys. Rev. B. — 2019. — Dec. — Vol. 100, issue 21. — P. 214427.
35. Stripe order and magnetic anisotropy in the  $S = 1$  antiferromagnet BaMoP<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / J. Hembacher [et al.] // Phys. Rev. B. — 2018. — Sept. — Vol. 98, issue 9. — P. 094406.
36. Magnetism of coupled spin tetrahedra in ilinskite-type KCu<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> / D. I. Badrtdinov [et al.] // Sci. Rep. — 2018. — Feb. — Vol. 8, no. 1. — P. 2379–2379.
37. Nanoskyrmion engineering with *sp*-electron materials: Sn monolayer on a SiC(0001) surface / D. I. Badrtdinov [et al.] // Phys. Rev. B. — 2018. — Nov. — Vol. 98, issue 18. — P. 184425.
38. Spin-orbit coupling and magnetic interactions in Si(111):C,Si,Sn,Pb / D. I. Badrtdinov [et al.] // Phys. Rev. B. — 2016. — Dec. — Vol. 94, issue 22. — P. 224418.
39. Hybridization and spin-orbit coupling effects in the quasi-one-dimensional spin- $\frac{1}{2}$  magnet Ba<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>Sc<sub>4</sub>O<sub>12</sub> / D. I. Badrtdinov [et al.] // Phys. Rev. B. — 2016. — Aug. — Vol. 94, issue 5. — P. 054435.
40. *Hartree, D.* The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. / D. Hartree // Proc. Camb. Phil. Soc. — 1928. — Vol. 24. — P. 89–110.
41. *Kohn, W.* Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals / W. Kohn // Rev. Mod. Phys. — 1999. — Oct. — Vol. 71, issue 5. — P. 1253–1266.
42. *Kohn, W.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. — 1965. — Nov. — Vol. 140, 4A. — A1133–A1138.
43. *Perdew, J. P.* Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Oct. — Vol. 77, issue 18. — P. 3865–3868.
44. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional / M. G. Medvedev [et al.] // Science. — 2017. — Vol. 355, no. 6320. — P. 49–52.

45. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. — 2009. — Vol. 21, no. 39. — P. 395502. — URL: <https://www.quantum-espresso.org>.
46. *Kresse, G.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Computa. Mater. Sci. — 1996. — Vol. 6, no. 1. — P. 15. — URL: <https://www.vasp.at>.
47. *Koepernik, K.* Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme / K. Koepernik, H. Eschrig // Phys. Rev. B. — 1999. — Jan. — Vol. 59, issue 3. — P. 1743–1757. — URL: <https://www.flo.de>.
48. All-electron full-potential linearised augmented-plane-wave (FP-LAPW) package / J. Dewhurst [et al.]. — URL: <http://elk.sourceforge.net/>.
49. *Barth, U.* A local exchange-correlation potential for the spin polarized case / U. Barth, L. Hedin // J. Phys. C Solid State Phys. — 1972. — July. — Vol. 5, no. 13. — P. 1629–1642.
50. *Руденко, А. Н.* Компьютерное моделирование электронных, магнитных и колебательных состояний квазикристаллов и магнитных нанокластеров на основе переходных металлов : дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / А. Н. Руденко. — Екатеринбург, 2009. — 105 с.
51. *Уайт, Р.* Квантовая теория магнетизма. / Р. Уайт. — Москва : Мир, 1985. — 304 с.
52. *Ландау, Л. Д.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Москва : Наука, 1989. — 768 с.
53. *Giustino, F.* Materials modelling using density functional theory: properties and predictions / F. Giustino. — Oxford : Oxford University Press, 2014. — 286 p.
54. *Коротин, М. А.* Формирование орбитального и спинового упорядочений и их влияние на физические свойства сильнокоррелированных оксидных соединений 3d металлов: дис. доктора физ.-мат. наук : 01.04.07 / М. А. Коротин. — Екатеринбург, 2003. — 224 с.

55. *Oguchi, T.* Band theory of the magnetic interaction in MnO, MnS, and NiO / T. Oguchi, K. Terakura, A. R. Williams // Phys. Rev. B. — 1983. — Dec. — Vol. 28, issue 11. — P. 6443–6452.
56. *Liechtenstein, A. I.* Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators / A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen // Phys. Rev. B. — 1995. — Aug. — Vol. 52, issue 8. — R5467–R5470.
57. *Anisimov, V. I.* Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals / V. I. Anisimov, O. Gunnarsson // Phys. Rev. B. — 1991. — Apr. — Vol. 43, issue 10. — P. 7570–7574.
58. *Cococcioni, M.* Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method / M. Cococcioni, S. de Gironcoli // Phys. Rev. B. — 2005. — Jan. — Vol. 71, issue 3. — P. 035105.
59. *Bohm, D.* A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions / D. Bohm, D. Pines // Phys. Rev. — 1951. — June. — Vol. 82, issue 5. — P. 625–634.
60. *Czyżyk, M. T.* Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{LaCuO}_3$  / M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky // Phys. Rev. B. — 1994. — May. — Vol. 49, issue 20. — P. 14211–14228.
61. Insulating ferromagnetism in  $\text{La}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ : an ab initio Wannier function analysis / W. Ku [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Sept. — Vol. 89, issue 16. — P. 167204.
62. *Пчелкина, З. В.* Применение функций Ванье в исследовании электронной структуры соединений переходных металлов: дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / З. В. Пчелкина. — Екатеринбург, 2006. — 181 с.
63. *Claveau, Y.* Mean-field solution of the Hubbard model: the magnetic phase diagram / Y. Claveau, B. Arnaud, S. D. Matteo // Eur. J. Phys. — 2014. — Vol. 35, no. 3. — P. 035023.
64. Role of direct exchange and Dzyaloshinskii-Moriya interactions in magnetic properties of graphene derivatives:  $\text{C}_2\text{F}$  and  $\text{C}_2\text{H}$  / V. V. Mazurenko [et al.] // Phys. Rev. B. — 2016. — Dec. — Vol. 94, issue 21. — P. 214411.

65. Long-range Coulomb interactions in surface systems: a first-principles description within self-consistently combined *GW* and Dynamical mean-field theory / P. Hansmann [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Apr. — Vol. 110, issue 16. — P. 166401.
66. Strength of effective Coulomb interactions in Graphene and Graphite / T. O. Wehling [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2011. — June. — Vol. 106, issue 23. — P. 236805.
67. *Медведева, Д. С.* Исследование влияния нелокальных взаимодействий на свойства систем с сильными электронными корреляциями: дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Д. С. Медведева. — Екатеринбург, 2019. — 118 с.
68. What about  $U$  surfaces? Extended Hubbard models for adatom systems from first principles / P. Hansmann [et al.] // J. Phys. Condens. Matter. — 2013. — Feb. — Vol. 25, no. 9. — P. 094005.
69. Calculations of Hubbard  $U$  from first-principles / F. Aryasetiawan [et al.] // Phys. Rev. B. — 2006. — Sept. — Vol. 74, issue 12. — P. 125106.
70. *Solovyev, I. V.* Combining *DFT* and many-body methods to understand correlated materials / I. V. Solovyev // J. Phys. Condens. Matter. — 2008. — June. — Vol. 20, no. 29. — P. 293201.
71. *Nikolaev, S. A.* Microscopic theory of electric polarization induced by skyrmionic order in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  / S. A. Nikolaev, I. V. Solovyev // Phys. Rev. B. — 2019. — Mar. — Vol. 99, issue 10. — P. 100401.
72. *Paige, C. C.* Computational variants of the Lanczos method for the eigenproblem / C. C. Paige // IMA Journal of Applied Mathematics. — 1972. — Dec. — Vol. 10, no. 3. — P. 373—381.
73. *Ceperley, D.* Monte Carlo simulation of a many-fermion study / D. Ceperley, G. V. Chester, M. H. Kalos // Phys. Rev. B. — 1977. — Oct. — Vol. 16, issue 7. — P. 3081—3099.
74. *Ponsioen, B.* Period 4 stripe in the extended two-dimensional Hubbard model / B. Ponsioen, S. S. Chung, P. Corboz // Phys. Rev. B. — 2019. — Nov. — Vol. 100, issue 19. — P. 195141.

75. *Solovyev, I. V.* Validity and limitations of the superexchange model for the magnetic properties of  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  and  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$  mediated by the strong spin-orbit coupling / I. V. Solovyev, V. V. Mazurenko, A. A. Katanin // Phys. Rev. B. — 2015. — Dec. — Vol. 92, issue 23. — P. 235109.
76. Biquadratic and ring exchange interactions in orthorhombic perovskite manganites / N. S. Fedorova [et al.] // Phys. Rev. B. — 2015. — Apr. — Vol. 91, issue 16. — P. 165122.
77. *Moriya, T.* Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism / T. Moriya // Phys. Rev. — 1960. — Oct. — Vol. 120, issue 1. — P. 91–98.
78. Anisotropic spin Hamiltonians due to spin-orbit and Coulomb exchange interactions / T. Yildirim [et al.] // Phys. Rev. B. — 1995. — Oct. — Vol. 52, issue 14. — P. 10239–10267.
79. *Anderson, P. W.* New approach to the theory of superexchange interactions / P. W. Anderson // Phys. Rev. — 1959. — July. — Vol. 115, issue 1. — P. 2–13.
80. Wannier functions and exchange integrals: The example of  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  / V. V. Mazurenko [et al.] // Phys. Rev. B. — 2007. — June. — Vol. 75, issue 22. — P. 224408.
81. Predicting the spin-lattice order of frustrated systems from first principles / H. J. Xiang [et al.] // Phys. Rev. B. — 2011. — Dec. — Vol. 84, issue 22. — P. 224429.
82. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys / A. Liechtenstein [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 1987. — Vol. 67, no. 1. — P. 65–74.
83. *Solovyev, I. V.* Band filling dependence of the Curie temperature in  $\text{CrO}_2$  / I. V. Solovyev, I. V. Kashin, V. V. Mazurenko // J. Phys. Condens. Matter. — 2016. — Apr. — Vol. 28, no. 21. — P. 216001.
84. Thermodynamics of spin  $S = 1/2$  antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg chains / D. C. Johnston [et al.] // Phys. Rev. B. — 2000. — Apr. — Vol. 61, issue 14. — P. 9558–9606.
85. *Lanczos, C.* An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators / C. Lanczos // J. Res. Natl. Bur. Stand. — 1950. — Vol. 45. — P. 255.

86. *Todo, S.* Cluster algorithms for general-  $S$  quantum spin systems / S. Todo, K. Kato // Phys. Rev. Lett. — 2001. — July. — Vol. 87, issue 4. — P. 047203.
87. *Sandvik, A. W.* Quantum Monte Carlo simulation method for spin systems / A. W. Sandvik, J. Kurkijärvi // Phys. Rev. B. — 1991. — Mar. — Vol. 43, issue 7. — P. 5950–5961.
88. *Henelius, P.* Sign problem in Monte Carlo simulations of frustrated quantum spin systems / P. Henelius, A. W. Sandvik // Phys. Rev. B. — 2000. — July. — Vol. 62, issue 2. — P. 1102–1113.
89. Classical simulation of infinite-size quantum lattice systems in two spatial dimensions / J. Jordan [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Dec. — Vol. 101, issue 25. — P. 250602.
90. *Carleo, G.* Solving the quantum many-body problem with artificial neural networks / G. Carleo, M. Troyer // Science. — 2017. — Vol. 355, no. 6325. — P. 602–606.
91. *Toth, S.* Linear spin wave theory for single-Q incommensurate magnetic structures / S. Toth, B. Lake // J. Phys. Condens. Matter. — 2015. — Mar. — Vol. 27, no. 16. — P. 166002.
92. *Brown, P. J.* International tables for crystallography, volume C: mathematical, physical and chemical tables / P. J. Brown. — Dordrecht : Kluwer Academic, 1995.
93. *Mazurenko, V. V.* Covalency effects reflected in the magnetic form factor of low-dimensional cuprates / V. V. Mazurenko, I. V. Solovyev, A. A. Tsirlin // Phys. Rev. B. — 2015. — Dec. — Vol. 92, issue 24. — P. 245113.
94. *Binnig, G.* Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence / G. Binnig, H. Rohrer // Rev. Mod. Phys. — 1987. — July. — Vol. 59, issue 3. — P. 615.
95. Realizing all-spin-based logic operations atom by atom / A. A. Khajetoorians [et al.] // Science. — 2011. — Vol. 332, no. 6033. — P. 1062–1064.
96. *Wiesendanger, R.* Spin mapping at the nanoscale and atomic scale / R. Wiesendanger // Rev. Mod. Phys. — 2009. — Nov. — Vol. 81, issue 4. — P. 1495.

97. Magnetic resonance imaging of single atoms on a surface / P. Willke [et al.] // Nat. Phys. — 2019. — Oct. — Vol. 15, no. 10. — P. 1005.
98. Single-Atom Spin-Flip Spectroscopy / A. J. Heinrich [et al.] // Science. — 2004. — Vol. 306, no. 5695. — P. 466.
99. *Fernández-Rossier, J.* Theory of single-spin inelastic tunneling spectroscopy / J. Fernández-Rossier // Phys. Rev. Lett. — 2009. — June. — Vol. 102, issue 25. — P. 256802.
100. *Tersoff, J.* Theory of the scanning tunneling microscope / J. Tersoff, D. R. Hamann // Phys. Rev. B. — 1985. — Jan. — Vol. 31, issue 2. — P. 805.
101. Resolving complex atomic-scale spin structures by spin-polarized scanning tunneling microscopy / D. Wortmann [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Apr. — Vol. 86, issue 18. — P. 4132–4135.
102. *Heinze, S.* Simulation of spin-polarized scanning tunneling microscopy images of nanoscale non-collinear magnetic structures / S. Heinze // Appl. Phys. A. — 2006. — Dec. — Vol. 85, no. 4. — P. 407–414.
103. Spontaneous atomic-scale magnetic skyrmion lattice in two dimensions / S. Heinze [et al.] // Nat. Phys. — 2011. — Sept. — Vol. 7, no. 9. — P. 713–718.
104. *Brown, P.* Magnetic scattering of neutron / P. Brown // In International Tables for Crystallography, Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables, A. J. C. Wilson, ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. — 1995.
105. Magnetic behavior of  $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$  / B. Koteswararao [et al.] // J. Phys. Condens. Matter. — 2012. — May. — Vol. 24, no. 23. — P. 236001.
106. *Petríček, V.* Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petríček, M. Dusek, L. Palatinus // Z. Krist. — 2014. — Vol. 229. — P. 345–352.
107. Triangular Spin-Orbit-Coupled Lattice with Strong Coulomb Correlations: Sn Atoms on a SiC(0001) Substrate / S. Glass [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2015. — June. — Vol. 114, issue 24. — P. 247602.

108. *Bethe, H.* Zur theorie der metalle / H. Bethe // Zeitschrift für Physik. — 1931. — Март. — Т. 71, № 3. — С. 205—226.
109. *Furukawa, S.* Chiral order and electromagnetic dynamics in one-dimensional multiferroic cuprates / S. Furukawa, M. Sato, S. Onoda // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Dec. — Vol. 105, issue 25. — P. 257205.
110.  $J_1 - J_2$  Heisenberg model at and close to its  $z = 4$  quantum critical point / J. Sirker [et al.] // Phys. Rev. B. — 2011. — Oct. — Vol. 84, issue 14. — P. 144403.
111. *White, S. R.* Dimerization and incommensurate spiral spin correlations in the zigzag spin chain: Analogies to the Kondo lattice / S. R. White, I. Affleck // Phys. Rev. B. — 1996. — Oct. — Vol. 54, issue 14. — P. 9862—9869.
112. Spin waves and magnetic interactions in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  / T. Masuda [et al.] // Phys. Rev. B. — 2005. — July. — Vol. 72, issue 1. — P. 014405.
113. Frustrated Cuprate Route from Antiferromagnetic to Ferromagnetic Spin- $\frac{1}{2}$  Heisenberg Chains:  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  as a Missing Link near the Quantum Critical Point / S.-L. Drechsler [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Feb. — Vol. 98, issue 7. — P. 077202.
114. *Mermin, N. D.* Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models / N. D. Mermin, H. Wagner // Phys. Rev. Lett. — 1966. — Nov. — Vol. 17, issue 22. — P. 1133—1136.
115. Multiferroicity in the frustrated spinel cuprate  $\text{GeCu}_2\text{O}_4$  / L. Zhao [et al.] // Phys. Rev. Materials. — 2018. — Apr. — Vol. 2, issue 4. — P. 041402.
116. *Yanda, P.* Spontaneous electric polarization in the B-site magnetic spinel  $\text{GeCu}_2\text{O}_4$  / P. Yanda, S. Ghara, A. Sundaresan // Solid State Communications. — 2018. — Vol. 272. — P. 53—56.
117. *Luttinger, J. M.* Theory of dipole interaction in crystals / J. M. Luttinger, L. Tisza // Phys. Rev. — 1946. — Dec. — Vol. 70, issue 11/12. — P. 954—964.
118. *Lyons, D. H.* Method for determining ground-state spin configurations / D. H. Lyons, T. A. Kaplan // Phys. Rev. — 1960. — Dec. — Vol. 120, issue 5. — P. 1580—1585.

119. *Sklan, S. R.* Nonplanar ground states of frustrated antiferromagnets on an octahedral lattice / S. R. Sklan, C. L. Henley // Phys. Rev. B. — 2013. — July. — Vol. 88, issue 2. — P. 024407.
120. *Katsura, H.* Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets / H. Katsura, N. Nagaosa, A. V. Balatsky // Phys. Rev. Lett. — 2005. — July. — Vol. 95, issue 5. — P. 057205.
121. The ALPS project release 2.0: open source software for strongly correlated systems / B. Bauer [et al.] // J. Stat. Mech.: Theory Exp. — 2011. — May. — Vol. 2011, no. 05. — P05001. — URL: <http://alps.comp-phys.org>.
122. *Zinke, R.* Influence of interchain coupling on spiral ground-state correlations in frustrated spin- $\frac{1}{2}$   $J_1$ - $J_2$  Heisenberg chains / R. Zinke, S.-L. Drechsler, J. Richter // Phys. Rev. B. — 2009. — Mar. — Vol. 79, issue 9. — P. 094425.
123. *Tsirlin, A. A.*  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ : A spin- $\frac{1}{2}$  honeycomb lattice system / A. A. Tsirlin, O. Janson, H. Rosner // Phys. Rev. B. — 2010. — Oct. — Vol. 82, issue 14. — P. 144416.
124. Highly dispersive spin excitations in the chain cuprate  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  / W. E. A. Lorenz [et al.] // Europhys Lett. — 2009. — Nov. — Vol. 88, no. 3. — P. 37002.
125. *Castilla, G.* Quantum magnetism of  $\text{CuGeO}_3$  / G. Castilla, S. Chakravarty, V. J. Emery // Phys. Rev. Lett. — 1995. — Aug. — Vol. 75, issue 9. — P. 1823–1826.
126. *Kitaev, A.* Anyons in an exactly solved model and beyond / A. Kitaev // Ann. Phys. (NY). — 2006. — Vol. 321, no. 1. — P. 2–111.
127. A Mo(IV) Monophosphate,  $\text{BaMo}(\text{PO}_4)_2$ , with the yavapaiite layer structure / A. Leclaire [et al.] // J. Solid State Chem. — 1995. — Vol. 116, no. 2. — P. 364.
128. *Leclaire, A.*  $\text{MoP}_3\text{SiO}_{11}$ : A silicophosphate of molybdenum(III) / A. Leclaire, B. Raveau // J. Solid State Chem. — 1987. — Vol. 71, no. 2. — P. 283.
129. *Rodriguez-Carvajal, J.* Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodriguez-Carvajal // Physica B. — 1993. — Vol. 192, no. 1. — P. 55–69. — URL: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>.

130.  $J_1$ – $J_2$  square-lattice Heisenberg antiferromagnets with  $4d^1$  spins:  $\text{AMoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A = \text{K, Rb}$ ) / H. Ishikawa [et al.] // Phys. Rev. B. — 2017. — Feb. — Vol. 95, issue 6. — P. 064408.
131. Neutron diffraction investigation of magnetic ordering in the trifluorides of  $4d$ -transition Elements / M. K. Wilkinson [et al.] // Phys. Rev. — 1961. — Jan. — Vol. 121, issue 1. — P. 74–77.
132. Néel temperature of quasi-low-dimensional Heisenberg antiferromagnets / C. Yasuda [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2005. — June. — Vol. 94, issue 21. — P. 217201.
133. *Wierschem, K.* Quenching the haldane gap in spin-1 Heisenberg antiferromagnets / K. Wierschem, P. Sengupta // Phys. Rev. Lett. — 2014. — June. — Vol. 112, issue 24. — P. 247203.
134. *Pardini, T.* Magnetic order in coupled spin-half and spin-one Heisenberg chains in an anisotropic triangular-lattice geometry / T. Pardini, R. R. P. Singh // Phys. Rev. B. — 2008. — June. — Vol. 77, issue 21. — P. 214433.
135. One dimensionalization in the spin-1 Heisenberg model on the anisotropic triangular lattice / M. G. Gonzalez [et al.] // Phys. Rev. B. — 2017. — Nov. — Vol. 96, issue 17. — P. 174423.
136. *Albuquerque, A. F.* Quantum phase diagram and excitations for the one-dimensional  $S = 1$  Heisenberg antiferromagnet with single-ion anisotropy / A. F. Albuquerque, C. J. Hamer, J. Oitmaa // Phys. Rev. B. — 2009. — Feb. — Vol. 79, issue 5. — P. 054412.
137. *Bruno, P.* Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers / P. Bruno // Phys. Rev. B. — 1989. — Jan. — Vol. 39, issue 1. — P. 865–868.
138. *Laan, G. van der.* Determination of the element-specific magnetic anisotropy in thin films and surfaces / G. van der Laan // J. Phys. Condens. Matter. — 2001. — Nov. — Vol. 13, no. 49. — P. 11149–11161.
139. Localized-itinerant dichotomy and unconventional magnetism in  $\text{SrRu}_2\text{O}_6$  / S. Okamoto [et al.] // Sci. Rep. — 2017. — Sept. — Vol. 7, no. 1. — P. 11742.

140. *Mravlje, J.* Origin of the high Néel temperature in SrTcO<sub>3</sub> / J. Mravlje, M. Aichhorn, A. Georges // Phys. Rev. Lett. — 2012. — May. — Vol. 108, issue 19. — P. 197202.
141. *Binder, K.* Applications of Monte Carlo methods to statistical physics / K. Binder // Rep. Prog. Phys. — 1997. — May. — Vol. 60, no. 5. — P. 487–559.
142. *Irkhin, V. Y.* Critical behavior and the Néel temperature of quantum quasi-two-dimensional Heisenberg antiferromagnets / V. Y. Irkhin, A. A. Katanin // Phys. Rev. B. — 1997. — May. — Vol. 55, issue 18. — P. 12318–12330.
143. *Katanin, A. A.* Magnetic order and spin fluctuations in low-dimensional insulating systems / A. A. Katanin, V. Y. Irkhin // Phys. Usp. — 2007. — Vol. 50, no. 6. — P. 613.
144. *Katanin, A. A.* Spin excitations in La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>: Consistent description by inclusion of ring exchange / A. A. Katanin, A. P. Kampf // Phys. Rev. B. — 2002. — Sept. — Vol. 66, issue 10. — P. 100403.
145. *Sandvik, A. W.* Finite-size scaling of the ground-state parameters of the two-dimensional Heisenberg model / A. W. Sandvik // Phys. Rev. B. — 1997. — Nov. — Vol. 56, issue 18. — P. 11678–11690.
146. *Bogdanov, A. N.* Thermodynamically stable "vortices" in magnetically ordered crystals. The mixed state of magnets / A. N. Bogdanov, D. A. Yablonsky // Sov. Phys. JETP. — 1989. — Vol. 95. — P. 178.
147. *Fert, A.* Magnetic skyrmions: advances in physics and potential applications / A. Fert, N. Reyren, V. Cros // Nat. Rev. Mater. — 2017. — June. — Vol. 2, no. 7. — P. 17031.
148. *Profeta, G.* Triangular Mott-Hubbard insulator phases of Sn/Si(111) and Sn/Ge(111) surfaces / G. Profeta, E. Tosatti // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Feb. — Vol. 98, issue 8. — P. 086401.
149. *Schuwalow, S.* Realistic modeling of the electronic structure and the effect of correlations for Sn/Si(111) and Sn/Ge(111) surfaces / S. Schuwalow, D. Grieger, F. Lechermann // Phys. Rev. B. — 2010. — July. — Vol. 82, issue 3. — P. 035116.

150. Atomic-Scale Mapping of Layer-by-Layer Hydrogen Etching and Passivation of SiC(0001) Substrates / S. Glass [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2016. — May. — Vol. 120, no. 19. — P. 10361—10367.
151. Electrides: a review / C. Liu [et al.] // J. Mater. Chem. C. — 2020. — Vol. 8, issue 31. — P. 10551—10567.
152. Orbital magnetization in periodic insulators / T. Thonhauser [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Sept. — Vol. 95, issue 13. — P. 137205.
153. Geometrical frustration and the competing phases of the Sn/Si(111) ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) $R30^\circ$  surface systems / G. Li [et al.] // Phys. Rev. B. — 2011. — Jan. — Vol. 83, issue 4. — P. 041104.
154. Spin liquid nature in the Heisenberg  $J_1 - J_2$  triangular antiferromagnet / Y. Iqbal [et al.] // Phys. Rev. B. — 2016. — Apr. — Vol. 93, issue 14. — P. 144411.
155. Antiferromagnetic superexchange mediated by a resonant surface state in Sn/Si(111) / J.-H. Lee [et al.] // Phys. Rev. B. — 2014. — Sept. — Vol. 90, issue 12. — P. 125439.
156. *D. P. Landau, K. B. A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics* / K. B. D. P. Landau. — Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2005.
157. Bistability in Atomic-Scale Antiferromagnets / S. Loth [et al.] // Science. — 2012. — Vol. 335, no. 6065. — P. 196—199.